

I. *Ueber die Wirklichkeit des Uebergangswiderstands bei hydro-elektrischen Ketten;*  
*von J. C. Poggendorff.*

(Weitere Ausführung zweier, am 18. Jan. und 15. März d. J. in der Academie gehaltenen Vorlesungen.)

---

Unter den verschiedenen Elementen, welche bisher als Bedingnisse für die Stärke galvanischer Ströme aufgestellt worden sind, hat keins im Allgemeinen weniger Beachtung gefunden, als der Uebergangswiderstand. Die meisten Physiker scheinen ihn nicht einmal zu kennen, und von denen, welchen er dem Namen nach bekannt ist, wird er zum großen Theil entweder bezweifelt oder geradezu für eine Hypothese erklärt. Nur wenige sehen ihn als eine Thatsache an.

Zu letzteren gehört Hr. De la Rive, dem auch wohl das Verdienst gebührt, zuerst von einer Schwierigkeit des Uebergangs der Elektricität aus Metallen in Flüssigkeiten gesprochen zu haben <sup>1</sup>). Man muß indess gestehen, daß der berühmte Genfer Physiker hierbei mehr voraussetzte als bewies. Denn die Erscheinungen, welche ihn zur Annahme einer solchen Schwierigkeit bewogen, sind zusammengesetzter Natur, mindestens eben so sehr das Resultat einer Ladung oder Polarisation der Metalle, als die Wirkung der von ihm bezeichneten Ursache. Um mit Fug von einer Uebergangsschwierigkeit sprechen zu können, hätte demnach gezeigt werden müssen, was aus dieser und was aus der Polarisation entspringe. Das ist aber in seinen Untersuchungen, die nur eine

1) *Ann. de chim. et de phys.* (1825) *T. XXVIII* p. 190, und (1828) *T. XXXVII* p. 225; auch *Annal.* Bd. XV S. 122.

Verallgemeinerung der zur selben Zeit von Marianini <sup>1)</sup>, und, lange vor beiden, von Ritter <sup>2)</sup> gemachten Beobachtungen sind, nicht geschehen. Es ist nicht einmal eine Unterscheidung beider Ursachen gemacht. Es war mithin auch kein Grund vorhanden, jene Schwächungen des Stroms blofs von einer Uebergangsschwierigkeit herzuleiten; mit eben dem Rechte hätten sie alleinig einer Polarisirung zugeschrieben werden können, wie noch jetzt von der Mehrzahl der Physiker geschieht. Ueberdies hat De la Rive neuerdings Versuche anderer Art bekannt gemacht, die, wären sie richtig, das Daseyn der von ihm vorausgesetzten Uebergangsschwierigkeit in hohem Grade zweifelhaft machen würden.

Erst Fechner verdankt man eine thatsächliche Nachweisung des Uebergangswiderstands. In seinem eben so

1) *Saggio di Esperienze elettrometriche* (Venezia 1825) p. 47; Ann. Bd. IX S. 165.

2) Ritter, obgleich wohl bekannt mit der sogenannten Polarisirung der Metalle, die er ja entdeckt hat, spricht doch andererseits sehr bestimmt von der *Schwächung des Leitungsvermögens*, die mit vermehrter Anzahl der Abwechslungen zwischen starren und flüssigen Leitern eintrete, und schon er parallelisirt diese Erscheinungen, wie später Marianini und De la Rive, mit der Schwächung des Lichts bei wiederholter Reflexion. Es kann diess durch den Aufsatz im *Journ. de physique* (1803) T. LVII p. 349, selbst dem Auslande nicht unbekannt geblieben seyn. Wenn also die blofse Annahme eines Uebergangswiderstands einen Anspruch auf die Begründung desselben gewähren könnte, so hätte Ritter wohl den ältesten. Ich glaube diess, im Verein mit dem Obigen, bemerken zu müssen, um Hrn. De la Rive, der erst ganz neuerlich die Entdeckung des Uebergangswiderstands für sich reclamirt hat (*Bibl. univers. T. XXX p. 210, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV p. 442*) zu überführen, daß man in der That keine Ungerechtigkeit begeht, wenn man dieselbe Fechner zuschreibt. Es liegt übrigens ein seltsamer Widerspruch darin, daß Hr. De la Rive, gestützt auf Beobachtungen, die keinen Beweis für das Daseyn des Uebergangswiderstands liefern, sich als Entdecker dieses Phänomens betrachtet, und doch zugleich, wie man weiterhin sehen wird, dem einzigen Versuch, der dasselbe entscheidend darzuthun vermag, allen Erfolg abspricht.

gründlichen, als inhaltsreichen Werke: *Maafsbestimmungen über die galvanische Kette* (Leipzig 1832), hat er zuerst die Wirkungen dieses Widerstands bestimmt von denen einer Polarisation oder einer Aenderung der elektromotorischen Kraft unterschieden, und die Antheile beider an der Schwächung, die ein galvanischer Strom durch Einschaltung von Zwischenplatten erfährt, messend festzustellen gesucht. Er hat ferner gezeigt, daß sich der Uebergangswiderstand, schon ohne Zwischenplatten und sogleich nach der Schließung, in der Kette nachweisen läßt, indem der Gesamtwiderstand derselben immer größer ist als zusammen die Leitungswiderstände des Metalls und der Flüssigkeit. Endlich hat er dargethan, daß der Uebergangswiderstand im umgekehrten Verhältniß zur Gröfse der in die Flüssigkeit getauchten Metallfläche steht, verschieden ist nach der Natur der Metalle und Flüssigkeiten (wenigstens einige Zeit nach dem Schluß der Kette), und wächst mit Abnahme der Stromstärke <sup>1)</sup>. Fechner muß daher als der wahre Entdecker des Uebergangswiderstands angesehen werden.

Wie zahlreich und, im Verhältniß zur Schwierigkeit des Gegenstandes, übereinstimmend die Messungen dieses Physikers auch sind, so haben doch die daraus abgeleiteten Schlüsse wenig Glauben gefunden, hauptsächlich wohl deshalb, weil der genannte Widerstand nicht experimentell von der Ladung geschieden, sondern aus zusammengesetzten Erscheinungen mit Hülfe der Ohm'schen Formel durch Rechnung nachgewiesen wurde. Allen, welche diese Formel nicht kannten oder verstanden, mußte schon deshalb eine solche indirecte Art der Beweisführung nicht recht einleuchtend erscheinen; allein auch die Kundigen dieser Theorie hielten sich nicht für

- 1) Letzteres sagt F. zwar nicht ausdrücklich; es scheint mir aber die natürlichste Auslegung des von ihm ausgesprochenen Satzes: daß der Uebergangswiderstand im Verfolg der Wirkungsabnahme der Kette immer mehr zunehme.

überzeugt, und Ohm selbst war der Erste, welcher sich gegen den Uebergangswiderstand aussprach. Er hat darüber im J. 1832 eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht <sup>1)</sup>).

Wenn man sich die Mühe nicht verdriessen läßt, diese etwas gedehnte Abhandlung aufmerksam durchzulesen, so findet man zunächst, daß sie, obwohl den Uebergangswiderstand überhaupt bestreitend, doch gegen das bloße Daseyn desselben nichts Thatsächliches beibringt, sondern nur die Veränderlichkeit desselben, die Abhängigkeit von der Stromstärke, zu widerlegen sucht. Allein auch hier möchten die erlangten Resultate, so weit sie sich, bei mangelnder Angabe des Details der Messungen, aus dem befolgten Verfahren beurtheilen lassen, nicht die Beweiskraft haben, die ihnen beigelegt wird.

Ohm sucht Alles auf die Ladung oder Polarisation zurückzuführen. Es zunächst als eine von ihm beobachtete Thatsache hinstellend, daß der Endbetrag der Polarisation proportional sey der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeitsschicht, macht er darauf aufmerksam, daß wenn man diesen Polarisationswerth gleich  $\omega i$  setzt und unter  $\omega$  den Uebergangswiderstand versteht, der von Fechner abgeänderte Ausdruck für die Stromstärke  $i$  auf die ursprüngliche Form zurückkommt, da es einerlei sey, ob man von der elektromotorischen Kraft  $a$  im Zähler den Factor  $\omega i$  abziehe oder dem Leitungswiderstand  $\rho$  im Nenner die GröÙe  $\omega$  hinzufüge, d. h. ob man schreibe:

$$i = \frac{a}{\rho + \omega}, \text{ wie Fechner, oder } i = \frac{a - \omega i}{\rho}.$$

Hienach würde also die Formel nicht darüber entscheiden können, ob die Schwächung, welche der Strom entweder mit der Zeit von selbst oder bei Durchlaufung

1) Schweigger's Journ. Bd. LXIII S. 385, Bd. LXIV S. 20, 133 und 257.



einer Reihe abwechselnd starrer und flüssiger Leiter erfährt, von einer Polarisation der Platten oder von einem Uebergangswiderstand der bezeichneten Art herrührt.

Gewifs ist diese Bemerkung so weit richtig, und wenn wirklich die Polarisation immer  $\propto i$  wäre, würde man nie durch Anwendung der Ohm'schen Formel auf die Erscheinungen der galvanischen Kette beurtheilen können, welche der beiden Ansichten die richtige sey.

Allein die Erscheinungen erweisen sich anders. Wenn, wie Fechner auf die Bemerkungen Ohm's erwidert hat <sup>1)</sup>, in eine galvanische Kette während sie in ihrer gewöhnlichen Wirkungsabnahme begriffen ist, von Zeit zu Zeit ein und derselbe Widerstand, z. B. ein Metalldraht von constanter Länge, eingeschaltet wird, so fällt die dadurch erfolgende Schwächung desto geringer aus, je später die Einschaltung geschah; und dies beweist, mag die elektromotorische Kraft constant bleiben oder nicht, dafs der in der Kette vorhandene Widerstand sich mit der Zeit verändert, fortwährend wächst in dem Maafse als die Intensität des Stromes abnimmt <sup>2)</sup>.

Trotz dieser treffenden Rechtfertigung und aller früheren Messungen hat dennoch der Fechner'sche Ueber-

1) Schweigger's Journ. (1833) Bd. LXVII S. 127.

2) Bei der mit der Zeit von selbst eintretenden Abnahme der Stromstärke einer galvanischen Kette können im Allgemeinen drei Ursachen obwalten: 1) Abnahme der elektromotorischen Kraft, ohne Aenderung des Gesamtwiderstandes; 2) Zunahme des Gesamtwiderstandes, in Folge der Entstehung oder Zunahme des Uebergangswiderstandes, ohne Aenderung der elektromotorischen Kraft; 3) Gleichzeitige Abnahme der elektromotorischen Kraft und Zunahme des Uebergangswiderstandes, oder, allgemeiner gesprochen, gleichzeitige Aenderung beider Elemente. Ist nun  $A$  die ursprüngliche elektromotorische Kraft,  $a$  die spätere, durch die Polarisation geschwächte, ferner  $r$  der ursprüngliche Gesamtwiderstand,  $R$  der spätere, durch den Uebergangswiderstand vergrößerte, und  $l$  ein constanter, von Zeit zu Zeit in die Kette eingeschalteter Widerstand; bezeichnen überdies  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  respective die ursprüngliche und die spätere Stromstärke

gangswiderstand, selbst in Deutschland, keine allgemeine Anerkennung gefunden, und höchstens ist eingeräumt worden, daß in späteren Wirkungsperioden der Kette ein solcher Widerstand als secundäres Resultat, als Folge von Ablagerungen mehr oder minder dicker Schichten von schlechtleitenden Stoffen auf die Platten, hervorgehen könne.

Ganz kürzlich hat der Uebergangswiderstand einen neuen Gegner gefunden, und dessen Einwürfe verdienen um so mehr Beachtung, als er zu der sehr geringen Zahl von ausländischen Physikern gehört, die Kenntniß sowohl von der Ohm'schen Theorie als von dem Feh-

für die drei genannten Fälle, ohne Einschaltung von  $l$ , und gleichergestalt  $i_0$ ,  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$  dasselbe, nach der Einschaltung dieses Widerstandes, so hat man folgende Ausdrücke für diese Intensitäten und deren Verhältnisse:

Ohne $l$ .	Mit $l$ .	Verhältniß beider.
Ursprüngliche Stromstärke:		
$I_0 = \frac{A}{r}$	$i_0 = \frac{A}{r+l}$	$\frac{i_0}{I_0} = \frac{r}{r+l}$
Geschwächte, im ersten Fall:		
$I_1 = \frac{a}{r}$	$i_1 = \frac{a}{r+l}$	$\frac{i_1}{I_1} = \frac{r}{r+l}$
Geschwächte, im zweiten Fall:		
$I_2 = \frac{A}{R}$	$i_2 = \frac{A}{R+l}$	$\frac{i_2}{I_2} = \frac{R}{R+l}$
Geschwächte, im dritten Fall:		
$I_3 = \frac{a}{R}$	$i_3 = \frac{a}{R+l}$	$\frac{i_3}{I_3} = \frac{R}{R+l}$

woraus zu ersehen, daß, wie oben angeführt:

$$\frac{i_3}{I_3} = \frac{i_2}{I_2} > \frac{i_1}{I_1} = \frac{i_0}{I_0}.$$

Es ist hiebei vorausgesetzt, daß die elektromotorische Kraft, welchen Werth sie auch habe, durch die Einschaltung des Widerstandes  $l$  nicht verändert werde; dazu ist erforderlich, daß derselbe nicht zu groß sey.

Auf gleiche Art würde sich übrigens erweisen lassen, daß die Einschaltung von Zwischenplatten den Widerstand in der Kette vergrößert.

ner'schen Werke besitzen. Es ist der durch mehre Arbeiten vortheilhaft bekannte Professor Vorsselman de Heer in Deventer.

In einer klar und lichtvoll geschriebenen Abhandlung, betitelt: *Recherches sur quelques points de l'électricité voltaïque*, die Derselbe vor Kurzem in dem *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande* (1839, *Livr. V* und 1840, *Livr. II*) veröffentlicht hat, findet sich am Schlufs auch ein Paragraph, der vom Uebergangswiderstande handelt und denselben zu bestreiten sucht.

Dieser Paragraph mufste für mich ein besonderes Interesse haben, da ich bekanntlich in einem früheren Aufsatz das anomale Verhalten der Zink-Eisen-Kette durch die Kleinheit ihres Uebergangswiderstandes erklärte und dabei gelegentlich auch eines eigends von mir, zum Beweise der Wirklichkeit des Uebergangswiderstands angestellten Versuches erwähnte <sup>1)</sup>. Ich habe daher diesen Paragraphen mit gespannter Aufmerksamkeit gelesen, mufs aber schon vorweg bekennen, an Thatsachen nichts darin gefunden zu haben, was meine Ansicht hätte ändern können.

Die von Hrn. V. selbst angestellten Versuche zeigen nur, dafs die Abnahme des Stroms einer mit Zwischenplatten versehenen Volta'schen Kette von einer Polarisation dieser Platten begleitet und bedingt wird, — was man übrigens längst gewufst hat, — aber sie beweisen nicht, dafs diese Polarisation die *alleinige* Ursache der Abnahme sey, und dafs nicht schon *vor* dieser Abnahme ein vom Leitungswiderstand verschiedenes Hemmnifs in der Kette befindlich sey.

Defsungeachtet hält Hr. V. sich berechtigt, den Uebergangswiderstand für eine Hypothese erklären zu dürfen. Er meint mit blofser Annahme der Polarisation überall ausreichen zu können, und macht, wahrschein-

1) Annalen, Bd. I. S. 256.

lich ohne die vorhin erwähnte Abhandlung Ohm's zu kennen, rücksichtlich der Fechner'schen Abänderung der Intensitätsformel, ganz dieselbe Auslegung wie der verdienstvolle Urheber der Theorie des Voltaismus.

Den letzten und hauptsächlichsten Einwurf gegen den Uebergangswiderstand entnimmt Hr. V. jedoch von einem Versuche De la Rive's, den er die *mächtigste Waffe zur Bekämpfung seiner eigenen* (d. h. De la Rive's) *Hypothese nennt*.

Dieser Versuch ist beschrieben in einer Abhandlung über die *Eigenschaften der magneto-elektrischen Ströme*, welche Hr. De la Rive im J. 1837 veröffentlicht hat, und hauptsächlich zeigen soll, daß die Magneto-Elektricität eine Elektricität *sui generis* sey, verschieden von den Elektricitäten anderen Ursprungs, etwa so wie rothes Licht von gelbem oder blauem <sup>1)</sup>.

Der Versuch besteht darin, daß man den Strom einer Saxton'schen Maschine, der bekanntlich, wenn man keine besonderen Vorkehrungen trifft, mit jedem halben Umlauf des Ankers seine Richtung umkehrt, durch eine Flüssigkeit leitet, in diese Flüssigkeit abwechselnd eine Zwischenplatte einschiebt oder nicht (ohne sonst etwas an der Kette zu ändern), und nun beobachtet, ob der Strom durch Einschaltung dieser Platte in seiner Intensität geändert worden sey. Letzteres geschieht durch Beobachtung der Temperatur an irgend einer Stelle der Verbindungsleiter, da wegen der fortdauernd abwechselnden Richtung des Stroms die Anwendung der Magnetnadel nicht zulässig ist.

Begreiflich kann nun bei einem solchen Strom keine namhafte Polarisation zu Stande kommen. Denn jeder Stromtheil hat entgegengesetzte Richtung wie der unmittelbar vorhergehende, und er muß also die von diesem bewirkte Polarisation vollständig zerstören <sup>2)</sup>. Selbst

1) Annalen, Bd. XXXXV S 163 und 407.

2) Wie man auch findet, wenn man unmittelbar darauf die Platten

wenn eine ungerade Anzahl solcher Stromtheile von abwechselnd entgegengesetzter Richtung angewandt würde, — was bei dem Versuch leicht möglich wäre, — könnte doch dadurch nur eine sehr unbedeutende Polarisation erzeugt werden, da jeder Stromtheil eine äußerst kurze Dauer hat.

Bei De la Rive's Versuch kehrte der Strom seine Richtung 27 Mal in einer *Secunde* um. Setzte er also jeden Versuch nur eine Viertelminute fort, so betrug die Dauer *Eines* Stromtheils nur etwa  $\frac{1}{400}$  von dieser Zeit. Die polarisirende Wirkung des Stroms könnte also nur  $\frac{1}{400}$  von der anderweitigen Wirkung desselben betragen, — und sie muß jedenfalls noch unbedeutender seyn, als man weiß, daß erstere eine gewisse Zeit zu ihrer Entwicklung bedarf, und sie hier in der außerordentlich kurzen Zeit von  $\frac{1}{27}$  Secunde zu Stande kommen soll.

Dagegen kann die Wirkung eines *passiven* Widerstands — so weit wir einzusehen vermögen — durch einen solchen raschen Wechsel der Stromesrichtung nicht abgeändert werden. — Für ihn ist es offenbar gleichgültig, ob der Strom von der Rechten zur Linken, oder von der Linken zur Rechten läuft, und daher muß der beschriebene Versuch darüber entscheiden können, ob ein Widerstand der Art existire oder nicht.

Zeigt sich nach Einschaltung der Zwischenplatte — vorausgesetzt, daß sonst nichts an der Kette geändert werde — eine *Verringerung der Stromstärke*, so ist dieß ein Beweis vom *Daseyn des Uebergangswiderstands*; — bleibt dagegen die Stromstärke ungeändert, so hat man darin ein sicheres Zeichen, entweder, *daß der Uebergangswiderstand gar nicht existirt*, oder wenigstens, *daß er ohne gleichzeitige Polarisation nicht existiren kann*.

Hrn. De la Rive's Resultate sprechen für die letzten an einem Galvanometer prüft. Sie zeigen keine Differenz, wenn sie vorher homogen waren.

tere Alternative, wiewohl er selbst nicht diesen Schluss aus seinen Versuchen zieht, sondern die Erscheinung auf Rechnung der vermeintlichen Eigenthümlichkeit der Magneto-Elektricität setzt. — *In der That*, sagt er, *die Erfahrung beweist, dafs die magneto-elektrischen Ströme* (worunter er stets die hin- und hergehenden versteht) — *durchaus keinen Verlust in diesem Fall* (d. h. durch Einschaltung von Zwischenplatten) *erleiden*.

Diefs ist der Satz, auf welchen Hr. V. seinen Haupteinwurf gegen den Uebergangswiderstand begründet hat, und wohl mag er, bei dem grofsen Ansehen, welches Hr. De la Rive als Physiker besitzt, zu entschuldigen seyn, dafs er demselben, ohne alle Prüfung, eine so entscheidende Stimme in dieser Angelegenheit beimifst.

Was den Verfasser der vorliegenden Notiz betrifft, so hatte er schon seit langer Zeit specielle Gründe, an der Angabe De la Rive's grofse Zweifel zu hegen. So hatte er schon im J. 1838, vor dem Erscheinen der Abhandlung, in welcher Lenz die vermeintliche Eigenthümlichkeit der Magneto-Elektricität so gründlich widerlegt <sup>1)</sup>, bei Prüfung einer anderen Behauptung des berühmten Genfer Physikers, der Behauptung nämlich von einer undulatorischen Fortpflanzung der Elektricität in 20 Fufs langen Wellen und deren Interferenz, auch nicht das Mindeste bestätigt finden können, sondern alles im vollen Einklang mit dem Ohm'schen Fundamentalgesetz angetroffen <sup>2)</sup>. Er hatte ferner bei dieser Gelegenheit

1) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 385.

2) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 423. — Der Versuch, auf welchen Hr. De la Rive die erwähnte Behauptung stützt, ist kurz der, dafs er dem hin- und herlaufenden Strome der Saxton'schen Maschine zwei Wege darbietet, die sich in einem Punkte der Kette wieder vereinigen. In dem Hauptwege befindet sich die Feder eines Breguet'schen Metallthermometers; der eine der Seitenwege enthält, mittelst Platinflächen, verdünnte Säure; der andere ist ganz metall. Anfangs wird, ohne den letzteren Seitenweg, für eine bestimmte Dauer

gesehen, daß die eigenthümliche Wirkung der hin- und hergehenden magneto-elektrischen Ströme auf die Magnetnadel von demselben Physiker ganz verkauft worden

und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine das Steigen des Thermometers, d. h. die Intensität des Stromes, beobachtet, dann jener Seitenweg hinzugefügt, und für verschiedene Längen desselben die Beobachtung wiederholt. So fand er, mit Silberdraht als zweitem Seitenweg, daß 17 Zoll desselben die Intensität des Hauptstromes *nicht änderten*, daß bei Verlängerung des Drahts eine Abnahme dieser Intensität erfolgte, bei 12 Fufs ein *Minimum* eintrat, bei fernerer Verlängerung eine Zunahme stattfand, die endlich bei einer Länge von 37 Fufs wieder auf die ursprüngliche Intensität zurückführte. (Annal. Bd. XXXXV S. 434.)

Ich habe diesen, von der Licht-Interferenz an die Hand gegebenen Versuch mit aller Sorgfalt und mit mancher Abänderung vielfach wiederholt, ganz in der beschriebenen Weise, nur mit Anwendung eines Luftthermometers, das der Strom mittelst eines Platindrahts durchlief, habe aber ganz entgegengesetzte Resultate erhalten.

Immer habe ich gefunden: 1) daß die Hinzufügung eines metallenen Seitenweges von geringer Länge die Intensität des Hauptstroms *erhöht*, und 2) daß, mit der Verlängerung dieses Weges, dieselbe Intensität, *ohne ein Minimum zu zeigen*, fortwährend abnimmt gegen einen asymptotischen Werth, der kein anderer ist als der, welchen man ganz ohne diesen Seitenweg bekommt; Resultate, die beide ganz der Ohm'schen Theorie gemäß sind.

So betrug, um nur ein Beispiel zu geben, als bloß der die Flüssigkeit enthaltende Weg vorhanden war, das Steigen des Thermometers  $64^{\circ}$ . Als nun ein neusilberner Seitendraht hinzugefügt wurde, stieg es bei 6 Zoll Länge auf  $77^{\circ}$ , bei 10" auf  $75^{\circ}$ , bei 20" auf  $73^{\circ}$ , bei 30" auf  $72^{\circ}$ , bei 40" auf  $71^{\circ}$ , bei 50" auf  $70^{\circ}$ , bei 60" auf  $68^{\circ}$ , bei 80" auf  $67^{\circ}$ , bei 100" auf  $66^{\circ}$ , bei 160" auf  $65^{\circ},5$ , bei 180" auf  $65^{\circ},5$ , bei 240 Zoll auf  $65^{\circ}$ .

Eben so wenig ich in diesen Resultaten mit Hrn. De la Rive übereinstimme, eben so wenig kann ich ihm in der Ansicht beipflichten, daß man das von ihm gefundene Resultat nur deshalb nicht mit den Volta'schen Strömen erhalte, weil deren Quelle eine so mächtige sey, daß die Hinzufügung eines zweiten Leiters, statt die Vertheilung einer und derselben Elektrizitätsmenge zwischen diesem und dem ersten Leiter zu bewirken, vielmehr den Ausfluß einer beträchtlicheren Menge dieses Agens veranlasse, daher denn die Resultate nicht mehr vergleichbar seyen (Annal. Bd. XXXXV S. 437). Das Naturwidrige dieser Ansicht bedarf, nachdem die Unrichtigkeit der

war <sup>1</sup>). Und endlich hatte er kurz nachher durch ein Verfahren, verschieden von dem des Hrn. De la Rive, auch bei diesen oscillatorischen Strömen eine so unverkennbare Anzeige vom Daseyn des Uebergangswiderstands erhalten, dafs für ihn kein Zweifel in dieser Hinsicht übrig blieb.

Der Versuch, dessen anmerkungsweise schon in den Annalen, Bd. L S. 261, erwähnt wurde, besteht darin, dafs man in die ursprünglich ganz metallische magneto-elektrische Kette, mittelst eines und desselben Plattenpaares, folweise eine, zwei, drei, vier u. s. w. gleich lange Strecken einer Flüssigkeit einschaltet und den dadurch erzeugten Widerstand misst, d. h. die Längen misst, um die man den Verbindungsdraht verkürzen mufs, um, für eine bestimmte Dauer des Stroms immer die nämliche Angabe von einem in der Kette befindlichen und durch einen eingeschlossenen Platindraht den Strom leitenden Luftthermometer zu erhalten. Es ergab sich dabei, dafs die Widerstände der zweiten, dritten, vierten u. s. w. gleichlangen Flüssigkeitssäule unter sich gleich waren, dagegen aber 4 bis 5 Mal geringer als der Widerstand der ersten, doch eben so langen Säule, — zum deutlichen Beweise, dafs mit der Einschaltung des Widerstandes dieser ersten Säule, also mit Benetzung der Platten, noch ein anderer Widerstand eingeführt wurde.

Alle diese Erfahrungen zusammen machten es mir schon längst wünschenswerth, die Probe über den Ueber-

ihnen zum Grunde liegenden Resultate dargethan ist, wohl kaum eines Erweises; will man aber noch einen neuen, so liegt er in der von mir beobachteten Thatsache (S. Ann. Bd. XXXXV S. 402), dafs man den Strom von einer, zwei, drei Volta'schen Ketten aus Zink und Kupfer mit gröfster Leichtigkeit durch den der Saxton'schen Maschine umkehren kann. Wenn also die Volta'sche Kette eine unerschöpfliche Elektrizitätsquelle ist, so ist es die Saxton'sche Maschine nicht minder.

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 357.



gangswiderstand genau in der von Hrn. R. gewählten Form zu unternehmen; aber anderweitige Beschäftigungen und auch der Mangel an den geeigneten Apparaten ließen den Vorsatz nicht zur Ausführung kommen, bis mir endlich vor wenig Wochen die Abhandlung des Hrn. V. eine neue Anregung gab.

---

Die Untersuchung wurde in der Hauptsache ganz so angestellt, wie es von De la Rive geschehen, doch mit einigen Abänderungen, welche nöthig schienen, um sichere und zugleich numerische Resultate zu erzielen.

Der angewandte Apparat bestand wesentlich aus fünf Theilen. Diese sind:

1) Eine *Saxton'sche Maschine* zur Hervorbringung eines magneto-elektrischen Stroms von abwechselnd entgegengesetzter Richtung. Die Einrichtung derselben ist ganz die früher in den Annalen (Bd. XXXIX S. 401) beschriebene; nur war noch eine kleine Vorrichtung angeschraubt zum Zählen der Rotationen, die mit freier Hand nach dem Gange einer Secundenuhr bewerkstelligt wurden.

2) Ein *Luftthermometer*, mit darin ausgespanntem Platindraht, der von dem Strom durchlaufen und demzufolge erwärmt wurde. Ich habe im Laufe der Untersuchung zwei solche Thermometer benutzt, ein kleineres und ein größeres, beide übrigens von der Einrichtung, die bereits S. 324 dieses Bandes beschrieben und auf Taf. IV Fig. 10 abgebildet worden. Das Luftthermometer ist hier kein Meßwerkzeug. Es dient, außer daß es über das Mehr oder Weniger in der Stromstärke einen ersten Anhaltspunkt gewährt, nur dazu, sich der Gleichheit dieser Stärke unter gleichen Umständen zu versichern.

3) Der *Plattenhalter*, eine kleine Vorrichtung, um die Platten, welche den Strom durch die Flüssigkeit leiten sollen (Leitplatten), stets in einem und demselben Ab-

stand zu halten. Man findet sie Taf. III Fig. 1 *B* abgebildet, und wird daraus ohne weiteres ihre Einrichtung verstehen<sup>1)</sup>).

4) Ein *parallelopipedischer Kasten*, zur Aufnahme der Flüssigkeit und der auf ihren Uebergangswiderstand zu prüfenden Metallwand. Siehe Taf. III Fig. 1 *AA'*. Er ist von Holz, aus Stücken zusammengesetzt, die vorher auf allen Seiten mit schmelzenden Siegelack überzogen und darauf mit Schellackfirnis zusammengeleimt wurden; inwendig mißt er fünf Par. Zoll in Länge, 1 Zoll in Breite,  $3\frac{1}{2}$  Zoll in Höhe; die Wanddicke beträgt überall 1 Par. Zoll. Der Quere nach besteht er aus zwei Hälften, die durch Schrauben zusammengezwängt werden können. Zwischen diese Hälften wird die Metallwand *aaa* eingeschaltet, nachdem noch, zu beiden Seiten, auf den Rand des Kastens ein nach demselben zugeschnittenes Stück dünnes Tafelkautschuck *bbb* gelegt worden.

Diese Vorrichtung gewährt, sobald die Schrauben gehörig angezogen werden, nicht nur einen wasserdichten Verschluss, sondern erlaubt auch mit Leichtigkeit Scheidewände von verschiedenen Metallen und in verschiedenem Zustande der Oberflächen-Beschaffenheit einzusetzen; während die Einkittung von Metallwänden in die Fugen eines ungetheilten Kastens selten dicht hält, äußerst unbequem ist, wenn oft mit den Wänden gewechselt werden muß, und eine für die Untersuchung schädliche Beschmutzung der Wände fast unvermeidlich mit sich bringt.

- 1) Diese kleine Vorrichtung ist ungemein nützlich und von sehr allgemeinem Gebrauch bei galvanischen Versuchen. Ich besitze deren mehrere mit beinernen und mit metallenen Schrauben, mit vier und mit sechs Querböhlzern wie *dddd*, um den Platten verschiedene Abstände geben und die negative gegen die positive Fläche verdoppeln zu können u. s. w. Die Klemmen oben an den Platten, zur Befestigung der Verbindungsdrähte, sind die in den Annalen, Bd. XXXIX S. 39, abgebildeten, der ersten oder zweiten Art, je nachdem die Platten in einen Stiel auslaufen oder nicht.

5) Endlich der *Widerstandsmesser* (Taf. III Fig. 1 C), eine senkrechte Holzlatte, 3 Fufs hoch, 4 Zoll breit,  $1\frac{1}{2}$  Zoll dick, auf einem Dreifufs stehend, und, zur Verhütung des Verziehens, rund herum mit Papier beklebt, welches auf der einen breiten Seite mit einer Skale versehen und alsdann überall gefirnifst worden. Ueber dieser Skale sind vier Neusilberdrähte  $h' h'$ ,  $h'' h''$ ,  $h''' h'''$ ,  $h'''' h''''$  von 0,166 Par. Lin. Dicke ausgespannt, unten mittelst Oesen und einfacher Stifte, oben mittelst der dicken Kupferstücke  $i'$ ,  $i''$ ,  $i'''$ ,  $i''''$ , in deren Durchbohrungen dieselben, nachdem sie mit einer Zange straff gezogen, fest geschraubt wurden. Die Kupferstücke gehen durch die Holzlatte, und haben auf der Rückseite ähnliche Durchbohrungen und Schrauben zur Aufnahme der Verbindungsdrähte. Die Neusilberdrähte gemeinschaften ursprünglich nicht mit einander; sie können aber durch die starken, verschiebbaren Messingklammern  $K$ ,  $K$  an jedem beliebigen Punkt der Theilung paarweise in Verbindung gesetzt werden.

Der Zweck dieser Vorrichtung ist, die Kette um gemessene Drahtlängen verlängern und verkürzen zu können; und dieser Zweck wird, wie man aus der Zeichnung näher ersieht, auf eine sehr einfache und genaue Weise erreicht, wenn man, nachdem die Kupferstücke  $i'$  und  $i''''$  respective mit den Zuleitungsdrähten  $g'''$  und  $g'$ , und die Stücke  $i''$  und  $i'''$  durch den Draht  $g''$  unter sich verbunden worden, die Klammern  $K$ ,  $K$  mit ihren oberen Rändern, auf die erforderlichen Theilpunkte der Skale schiebt und dann festschraubt.

Es wären hiezu nur zwei Neusilberdrähte und Eine Klammer nöthig gewesen. Die Verdopplung dieser Elemente beabsichtigt nichts weiter, als dem Instrumente bei geringer Länge einen möglichst grofsen Umfang zu geben. Deshalb sind auch die Messdrähte von Neusilber, einem sehr schlecht leitenden Material, genommen. Bei dem abgebildeten Exemplar beträgt die zu benutzende

Länge eines jeden Neusilberdrahts 33 Par. Zoll. Man hat also im Ganzen über eine Drahtlänge von 132 Zoll zu verfügen. Da nun, nach der Untersuchung des Dr. Riefs <sup>1)</sup>, die Leitungsfähigkeit des Neusilbers sich zu der des Kupfers wie 8,86 zu 100 verhält, so entspricht diese Drahtlänge, hinsichtlich ihres Widerstandes, einem Kupferdraht von 1490 Par. Zoll oder etwas über 124 Par. Fufs Länge und derselben, d. h. 0,166 Par. Linie, Dicke. Diefs reicht für die meisten Fälle hin. Wo grössere Widerstände erforderlich sind, gebrauche ich ein ähnliches Instrument, das horizontal gelegt wird, und vier Neusilberdrähte, zu 12,5 Par. Fufs, also im Ganzen von 50 Par. Fufs Länge und 0,166 Par. Lin. Dicke enthält, mithin den Widerstand von 564 Par. F. Kupferdraht von derselben Dicke darbieten kann.

Die Anwendung dieser fünf Apparate ist nun folgende. Zunächst werden Luftthermometer, Plattenhalter und Widerstandsmesser mit einander und mit der Saxton'schen Maschine zu einer Kette verbunden, wie es zum Theil in Fig. 1 Taf. III angedeutet ist, hierauf die beiden Zellen des Kastens bis zu gleicher Höhe mit einer Flüssigkeit gefüllt, und alsdann die Leitplatten *cc* mittelst des Plattenhalters in die Flüssigkeit gestellt. Wenn man nun, nachdem auch die Drähte des Widerstandsmessers durch ihre Klammer verbunden sind, die Maschine in Rotation versetzt, so ist klar, dafs das System von einem magneto-elektrischen Strom durchlaufen wird, dessen Daseyn sich durch das Steigen des Luftthermometers zu erkennen giebt.

Zu einer wirklichen Beobachtung giebt man der Rotation immer dieselbe Dauer und Geschwindigkeit, und stellt die Leitplatten einmal so, dafs sie beide in *Eine* Zelle des Kastens; also neben die metallene Scheidewand, zu stehen kommen, und das andere Mal in der  
Weise,

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 20.

Weise, daß sie diese Wand zwischen sich fassen, der Strom also durch dieselbe gehen muß.

Einleuchtend ist, daß die Ablesung des Luftthermometers in beiden Fällen nun entscheiden muß, ob ein Uebergangswiderstand existire oder nicht. Und diese hat auf's Allerbestimmteste für die erste Alternative entschieden. *Ohne Ausnahme, von welcher Natur die Flüssigkeit oder Metallwand auch seyn mochte, war, wenn diese Wand in der Bahn des Stromes stand, das Steigen des Luftthermometers, also die Intensität des Stromes, geringer, und meistens sehr bedeutend geringer, als im Fall die Wand zwischen den Platten fehlte, und der Strom bloß die Flüssigkeit zu durchlaufen hatte.*

Da der Abstand der Leitplatten immer derselbe war, folglich auch die vom Strom zu durchlaufende Flüssigkeitsstrecke (diese sogar noch verringert ward um die Dicke der Metallwand, die indess bei keinem Versuche  $\frac{1}{10}$  des Abstandes der Leitplatten überstieg), ferner die eingeschaltete Scheidewand, als von Metall, ein bei weitem besseres Leitvermögen als die durch sie verdrängte Flüssigkeitsschicht besaß, so ist die durch diese Scheidewand bewirkte Schwächung des Stromes ein unzweifelhaftes Zeichen vom Daseyn des Uebergangswiderstands<sup>1)</sup>.

- 1) In dem eben beschriebenen Kasten wurde der Strom quer durch eine Metallwand geleitet. De la Rive dagegen verband zwei Gefäße mit Flüssigkeiten durch einen Metallbogen, den also der Strom zum Theil der Länge nach durchlaufen mußte. Um auch dies Verfahren zu prüfen, nahm ich einen Plattenhalter mit sechs Querhölzern (Taf. III Fig. 2) und spannte vier Platten von gleichem Metall, *a, b, c, d*, darin ein, auf die Weise, daß der Abstand zwischen *b* und *c* doppelt so groß war wie der zwischen *a* und *b* oder *c* und *d*. Hierauf füllte ich zwei parallelepipedische Glasgefäße bis zu gleicher Höhe mit Flüssigkeit, stellte erstlich alle vier Platten in das eine Gefäß und leitete den Strom mittelst der Platten *b* und *c* durch die Flüssigkeit, dann aber dieselben in beide Gefäße, so daß *a* und *b* in dem einen, *c* und *d* in dem andern waren, verband *b* und *c* durch einen dicken Draht und leitete den Strom mittelst *a*

Das eben angezeigte Verfahren erlaubt nicht nur eine sichere Beobachtung des Uebergangswiderstands, sondern auch eine sehr angenäherte *Messung* desselben, und gerade zu dem Zweck wurde der beschriebene Widerstandsmesser in die Kette eingeschaltet.

Um den Uebergangswiderstand zu messen, bringt man zuvörderst die Klammern des Widerstandsmessers auf die Nullpunkte der Skale, stellt die Leitplatten so, daß sie die Scheidewand zwischen sich fassen, und beobachtet für eine bestimmte Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers das Steigen des Luftthermometers. Hierauf stellt man die Leitplatten neben die Scheidewand, und rückt eine Klammer (oder nöthigenfalls beide) des Widerstandsmessers so weit vom Nullpunkt ab, bis, bei derselben Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine, dieselbe Angabe vom Luftthermometer wie zuvor erhalten wird. Die Strecke, um welche die Neusilberdrähte zur Erlangung dieser Gleichheit durch Fortrückung der Klammer verlängert werden müssen, ist das Maafs des Uebergangswiderstands unter den stattfindenden Umständen. Man sieht, dieß Verfahren kommt darauf zurück, den Uebergangswiderstand zu ersetzen durch einen ihm gleichen Widerstand, dessen Gröfse bekannt ist.

und  $d$  durch die Flüssigkeit. In beiden Fällen hatte also der Strom eine in Länge und Querschnitt gleiche Strecke der Flüssigkeit zu durchlaufen, im letzteren aber außer dieser noch den aus den Platten  $b$  und  $c$  gebildeten Metallbogen. Auch bei dieser Vorrichtung war der Ueberschuß der Erwärmung des Luftthermometers im ersten Fall, wo der Zwischenbogen fehlte, eben so deutlich, und, für gleiche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine nahezu eben so groß wie, unter sonst gleichen Umständen, bei Anwendung einer Scheidewand im Kasten. Ich benutzte diese Vorrichtung in einigen Fällen, wo die Flüssigkeit den Kasten angegriffen haben würde; zu messenden Beobachtungen gab ich aber meist immer diesem den Vorzug, zumal ich keine Glasgefäße besaß, die einen mit der Plattengröfse gleichen Querschnitt dargeboten hätten.

Das Luftthermometer dient hiebei, wie schon erwähnt, nur dazu, die Gleichheit der Stromstärke in den beiden Fällen, wo die Scheidewand zwischen und neben den Leitplatten steht, zu ermitteln, und es ist daher, für die Messung des Phänomens, ganz überflüssig dasselbe im letzteren Fall zu beobachten, wenn nicht zugleich die Mefsdrähte angegebenermaßen verlängert worden. Nur um zu zeigen, wie stark die Erwärmung des Luftthermometers, durch die Einschaltung der Scheidewand in die Bahn des Stroms, vermindert wird, sind weiterhin die Angaben des Instruments immer für beide genannte Fälle angeführt.

Wie weit man übrigens die Mefsdrähte zu verlängern habe, um die Stromstärke im letzteren Fall zur Gleichheit mit der im ersteren zu bringen, kann, aus weiterhin näher zu entwickelnden Gründen, nur durch Probi-  
ren gefunden werden. Man kann sich indess diese Arbeit erleichtern, wenn man sich, nach Versuchen, eine Tafel entwirft, die, immer bei der einmal angewandten Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers, für verschiedene Längen des Mefsdrahts und für constante Längen der Verbindungsdrähte, aber bei Ausschluss der Flüssigkeit und Platten, das Steigen des Luftthermometers anzeigt. Eine solche Tafel, die auf S. 527 (Anmerk.) folgt, giebt hier einen ersten Anhaltspunkt.

Das angegebene Mefsverfahren würde keinem im Gebiete des Galvanismus an Genauigkeit nachstehen, wenn man die Maschine durch ein Uhrwerk drehen lassen wollte. Selbst das Drehen mit blofser Hand nach einer Sekunden-Uhr, wie es bei den folgenden Messungen angewandt wurde, läfst sich, *sobald die Maschine erst im Gange ist*, mit grofser Regelmäfsigkeit ausführen, und es erfordert nur, um den höchst möglichen Grad von Genauigkeit zu erreichen, dafs ein zweiter Beobachter, *nachdem die Maschine in Rotation gesetzt ist*, die Kette zu den festgesetzten Zeitpunkten schliesse und öffne. In

Ermanglung eines schicklichen Gehülfen war ich genöthigt den umgekehrten Weg einzuschlagen, erst die Kette zu schliessen und dann die Maschine in Rotation zu setzen. Diefs bringt zu Anfange und, besonders wenn man zugleich das Thermometer beobachten muss, zu Ende des Versuches eine kleine Unsicherheit in die Geschwindigkeit der Rotation, und macht, dafs, selbst bei einer ganz metallischen Kette, Angaben erhalten werden, die zuweilen um  $\pm 1^{\circ},0$  vom Mittel abweichen. In der Regel sind aber die Abweichungen kleiner, wenn man erst einige Uebung im Experimentiren erlangt hat; oft verschwinden sie bei wiederholten Versuchen ganz, und niemals steigen sie so weit, dafs dadurch der Beweis für das Daseyn des Uebergangswiderstands getrübt werden könnte.

#### Beweise vom Daseyn des Uebergangswiderstands.

Zum Belege des vorhin angeführten allgemeinen Resultats lasse ich nun einige Reihen von Messungen folgen, die nach dem beschriebenen Verfahren theils mit Zwischenwänden, theils mit Zwischenbogen ausgeführt wurden.

#### Versuche im Holzkasten mit Scheidewand.

Die Rotation der Maschine hatte bei allen eine gleiche Dauer und Geschwindigkeit, dauerte jedesmal 15 Secunden mit 15 Umkehrungen des Stroms in einer Secunde. Der Abstand der Leitplatten war  $= 13,25$  Par. Linie. Der Querschnitt der Flüssigkeit betrug meistens 3, zuweilen 1 Quadratzoll. Eben so gros war immer die eingetauchte Fläche der Platten und der Scheidewand. Die Flüssigkeit bestand entweder aus verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 12 Wasser, dem Gewichte nach) oder aus gesättigter Kochsalzlösung. Anfangs wurde das kleinere Luftthermometer angewandt, späterhin nur das grössere. Die Theilung beider ist willkürlich und nicht



auf einander zurückgeführt, obwohl dies durch gleichzeitiges Einschalten beider in die Kette möglich gewesen wäre. Bei dem kleineren sind die Grade eine halbe, bei dem größeren eine ganze Par. Linie lang. In diesen Graden ist das Steigen der Thermometer angegeben. Die in einer Spalte neben einander stehenden Zahlen sind die Resultate von Wiederholungen eines und desselben Versuchs, deren immer viel mehr gemacht wurden als hier angeführt sind. Meistens wurden auch die Messungen mit und ohne Scheidewand abwechselnd angestellt.

## Steigen des kleineren Thermometers.

Ohne Scheidewand.

Mit Scheidewand.

Leitplatten von:

von:

Größe des Uebergangswiderstands, ausgedrückt in Längen des Meßdrahts.

Querschnitt der Flüssigkeit = 3 Quadratzoll.

## Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.

		Par. Zoll.
Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
96 ; 98 ; 97 ; 97	38 ; 41 ; 39 ; 40	38
Kupfer	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
100 ; 101 ; 102 ; 101	44 ; 42 ; 42 ; 42	38
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
104 ; 105 ; 104,5	62 ; 63 ; 62	19
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,04	
104 ; 106 ; 103 ; 104	61 ; 60 ; 61,5 ; 62	22
Kupfer	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
105 ; 106 ; 105	81 ; 83 ; 82	8 <sup>1)</sup>
Eisen	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
113 ; 111 ; 112	98 ; 98 ; 99	6

## Flüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.

Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,04	
84 ; 84	46 ; 46	26

- 1) Die Eisenwand hatte sich mit einer dünnen Kupferschicht überzogen, vermuthlich weil durch längeres Stehenlassen der Kupferplatten in der Säure sich etwas von ihnen aufgelöst hatte. Bei Wiederholung des Versuchs mit frischer Säure konnte ich die Erscheinung nicht hervorbringen.

## Steigen des größeren Thermometers.

Ohne Scheidewand.	Mit Scheidewand.	Größe des Uebergangswiderstands, ausgedrückt in Längen des Meßdrahts.
Leitplatten von:	von:	

## I. Flüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.

## A. Querschnitt = 1 Quadrat Zoll.

		Par. Zoll.
Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
22,0; 22,4; 22,4; 22,2	2,6 ; 2,8 ; 2,2 ; 2,4	275
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
b. 57,8 ; 56,5 ; 57,0	b. 34,0 ; 35,5 ; 36,0	29
Eisen	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
37,0 ; 37,0 ; 38	22,5 ; 22,0 ; 22,0	32

## B. Querschnitt = 3 Quadrat Zoll.

Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
77,0; 78,5; 77,3; 77,5	14,0; 15,0; 16,0; 15,5	80
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
b. 115,8 ; 116,9 ; 118,0	b. 91,0 ; 91,0 ; 90,0	10
Eisen	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
89,0 ; 89 ; 89 ; 88,0	62,5; 61,5; 61,0; 62,0	14

## II. Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.

## A. Querschnitt = 1 Quadrat Zoll.

Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
51,5; 51,0; 51,6; 50,5	13,0; 13,1; 13,5; 13,6	75
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
a. 63,5; 63,5; 64,0; 63,8	a. 31,0; 31,5; 31,5; 32,0	35
b. 77,0; 78,0; 77,0; 76,5	b. 54,5; 53,0; 54	18
Eisen	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
65,0; 65,0; 65,0; 65,5	50,0; 50,0; 51,0; 50	14

## B. Querschnitt = 3 Quadrat Zoll.

Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
110,0; 110,5; 111; 111,0	46,0; 45,2; 45,0; 46,0	34
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
a. 114,0; 114,5 ; 115,0	a. 82,0 ; 84,5 ; 82,3	10
b. 128,0; 126,0; 128,0	b. 103 ; 102,5 ; 103,0	7,5
Eisen	Eisen, dick 0 <sup>mm</sup> ,55	
117,5; 117,0; 118; 118,4	102,0; 100,0; 101,5; 103	5

## Versuche in den Glaskasten mit Zwischenbogen.

Diese Versuche wurden mit Hülfe des S. 513 erwähnten Plattenhalters angestellt. Die von dem Strom zu durchlaufende Flüssigkeitsstrecke betrug immer 1 Par. Zoll, der eingetauchte Theil der Platten maß 2 Quadrat-zoll, nämlich 2 Zoll in Tiefe und 1 Zoll in Breite, die Flüssigkeit, obwohl eben so tief, war  $1\frac{3}{4}$  Zoll breit. Als Flüssigkeit dienten nach einander Kupfervitriollösung (1 Salz in 4 Wasser), stark verdünnte Schwefelsäure (1 concentrirte und 12 Wasser), schwach verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) und Salpetersäure von 1,190 spec. Gewicht. Letztere war frei von Salzsäure und salpetriger Säure. Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine wie vorhin <sup>1)</sup>.

## Steigen des größeren Thermometers.

Ohne Zwischenbogen. Leitplatten von:	Mit Zwischenbogen. von :	Größe des Uebergangs- widerstands.
Kupfer	Kupfer	
Kupfervitriollösung.		
34 ; 33 ; 33,9 ; 34	26,4 ; 26,5 ; 26,7 ; 26,5	16''
Stark verdünnte Schwefelsäure.		
94,3 ; 92,7 ; 95,2 ; 95	55,7 ; 55,5 ; 56,4	21
Schwach verdünnte Schwefelsäure.		
125 ; 124 ; 124	83,5 ; 83,0 ; 83,5	14
Platin	Platin	
Salpetersäure.		
110 ; 109,5 ; 110,5	34 ; 35,2 ; 34,5	45

- 1) Diese Versuche, die später als alle übrigen gemacht wurden, sind unter sich, nicht aber streng, mit den andern vergleichbar, da sich, in der Zwischenzeit, die Schraube, welche der Rotationsaxe des Ankers der Maschine als Pfanne diente, gelöst hatte, und beim Wiederanziehen derselben der Anker vielleicht nicht genau den früheren Abstand vom Magnet bekam. Eine kleine Verschiedenheit in diesem Abstand bewirkt eine beträchtliche in der elektromotorischen Kraft.

Ein Blick auf diese Tafeln wird, was das *Daseyn* des *Uebergangswiderstands* betrifft, sicher jeden Zweifel heben. An Beobachtungsfehlern ist, hinsichtlich dieses Punkts, gar nicht zu denken, da die Abnahme der Erwärmung, in Folge der Einschaltung des Zwischenmetalls, immer ganz entschieden ist, in einigen Fällen sogar 40 bis 60 Grade beträgt. Um blofs das *Daseyn* des *Uebergangswiderstands* nachzuweisen, brauchten die Thermometer nicht einmal mit einer Theilung versehen zu seyn, da der Unterschied der Erwärmung in den beiden Fällen, wo mit und ohne eingeschaltetes Metall experimentirt wird, meistens schon an der Schnelligkeit des Fortschreitens der thermometrischen Flüssigkeit sichtbar ist.

Nur die *Gröfse* des *Uebergangswiderstands* ist es, deren Feststellung Schwierigkeiten und Ungewissheiten haben kann, zum Theil wegen der bereits gerügten Mängel des Mefsverfahrens, hauptsächlich aber, weil sie von Umständen abhängt, deren man nicht ganz Herr ist.

Umstände, welche die *Gröfse* des *Uebergangswiderstands* bedingen.

1) *Natur des Metalls und der Flüssigkeit.* Diefs erhellt genugsam aus den Tafeln. In Kochsalzlösung ist der in Rede stehende Widerstand gröfser als in Schwefelsäure, und in dieser nimmt er (wenigstens so weit die Versuche gingen) mit der Concentration ab. In gleicher Flüssigkeit ist er ferner, im Allgemeinen, gröfser beim Platin als beim Kupfer, gröfser bei diesem als beim Eisen, also desto gröfser je negativer das Metall ist.

2) *Oberflächenbeschaffenheit der Metalle.* Diefs Element ist vom grössten Einflufs auf den *Uebergangswiderstand*, und macht die numerische Bestimmung desselben äufserst schwierig. Ich habe mich sehr bemüht, die Metalle in dieser Beziehung unter gleiche Umstände zu

Ich hätte sie näher bestimmen können, habe es aber unterlassen da ich mich wenigstens überzeugte, dafs sie hier nicht sehr beträchtlich war.

versetzen, habe aber trotz aller Sorgfalt dieses Ziel nur unvollkommen erreicht. Zu den angeführten Messungen waren die Metalle durch Scheuern mit verdünnter Schwefelsäure und Sand oder Smirgel gereinigt, in Wasser abgespült, und, ohne Abwischen, noch feucht in die Flüssigkeit gestellt. Letzteres ist nothwendig; denn Trocknen durch Abwischen mit Leinwand oder Fließpapier, auch dem reinsten, macht, daß die Platten nicht mehr gleichmäßig von der Flüssigkeit benäßt werden, und, wahrscheinlich in Folge deß, findet eine Verstärkung des Uebergangswiderstands statt. Dasselbe geschieht beim Platin, merkwürdig genug, durch Glühen über der Weingeistflamme. Dagegen findet sich beim Kupfer der Uebergangswiderstand bedeutend geschwächt, wenn man es an der Luft über der Weingeistflamme bis zum Verschwinden der anfangs erscheinenden Farben erhitzt hat <sup>1)</sup>, obwohl es dabei mit einer Schicht von Oxydul überzogen wird.

Es ist aber nicht bloß die anfängliche Verschiedenheit des Oberflächenzustandes, welche die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt: eben so nachtheilig und mehr fast noch wirken die Veränderungen, die im Lauf der Versuche eintreten.

Der hin- und hergehende elektrische Strom hat nämlich, wie De la Rive zuerst beobachtet hat, die Wirkung, daß er die in der Flüssigkeit stehenden Platten, so wie die beiden Seiten der Zwischenwand, abwechselnd oxydirt und reducirt, und solchergestalt mit einem pulverförmigen Ueberzug von fein zertheiltem Metall (in einigen Fällen vielleicht auch von Oxydul) bekleidet, der sich mit der Zeit immer mehr anhäuft. Besonders rasch ist dazu das Kupfer geneigt, langsamer das Platin, und, wenigstens in Säuren, die den Ueberzug auflösen, auch

1) Es ist dasselbe Verfahren, das, wie ich (Ann. Bd. LI S. 384) gezeigt habe, die Stärke und Beständigkeit des Stroms der Zink-Kupfer-Kette so sehr erhöht.

das Eisen. In Folge dieser Oberflächenveränderung wird jedes aus einem Metall und einer Flüssigkeit gebildete System immer durchgänglicher für den Strom, je länger oder je öfter man es der Wirkung dieses unterwirft. Erst nach häufiger Wiederholung der Versuche scheinen die Metalle in dieser Beziehung auf einen constanten Zustand zu gelangen. Durch Blankscheuern mit Säure und Sand oder Smirgel verlieren die so veränderten Metalle ihre höhere Wirksamkeit, doch aber nur zum Theil; ganz in der Regel sind sie wirksamer als Platten, die noch nicht gebraucht wurden.

Die Abnahme des Uebergangswiderstands, die in Folge dieser Oberflächenveränderung eintritt, ist so bedeutend, daß sie den Unterschied, der anfangs zwischen Systemen von verschiedenen Metallen und Einer Flüssigkeit, vielleicht in beträchtlichem Grade, vorhanden ist, bei öfterer Wiederholung der Versuche immer mehr verwischt, ja wohl ganz aufhebt oder gar umkehrt.

Um dieß zu zeigen wurden eben die Versuche mit dem kleineren Luftthermometer, S. 517, mitgetheilt. Es waren die frühesten, die Platten noch wenig gebraucht. Vergleicht man die Resultate mit den entsprechenden, die mit dem größeren Thermometer und zwar später mit denselben Platten und Scheidewänden (wiewohl nach oftmaliger Abscheurung in der Zwischenzeit) erhalten wurden, so findet man, daß letztere allemal einen kleineren Uebergangswiderstand ergaben als die ersten. Ja die Platten, die nothwendig immer häufiger als die Scheidewände dem Strome ausgesetzt wurden, hatten sich in dem Grade verändert, daß z. B. die *kupfernen*, die, für sich allein, bei der ersten Versuchsreihe den Strom mehr schwächten als die *eisernen* für sich, bei der späteren, mit dem großen Luftthermometer gemachten Reihe, genau die umgekehrte Erscheinung zeigten, sowohl in Kochsalzlösung als in Schwefelsäure. Selbst bei dieser letzteren Versuchsreihe bot das Kupfer noch so große Verände-

rungen dar, daß ich glaubte die verschiedenen Zustände desselben, des Vergleichs der Resultate halber, durch *a* und *b* unterscheiden zu müssen.

Eben so verändern die Platten ihre Oberflächenbeschaffenheit, wenn man sie aus einer Flüssigkeit in eine andere bringt. Als z. B., bei den Versuchen mit Zwischenbogen, die Kupferplatten aus der Kupfervitriollösung, in welcher der Uebergangswiderstand gering ist, in die stark verdünnte Schwefelsäure gebracht wurden (nach vorheriger Abspülung in Wasser, ohne Abtrocknung), war der Uebergangswiderstand anfangs nur etwa halb so groß wie der in der Tafel, S. 519, angeführte Werth, der sich nach einiger Wiederholung der Versuche einstellte.

Wegen dieser Veränderlichkeit des Uebergangswiderstands sind alle Versuche viel häufiger wiederholt worden als in den Tafeln angegeben ist; diese enthalten nur die späteren Resultate, die keine erhebliche Tendenz zum Kleinerwerden zeigten, und deshalb glauben ließen, daß der constante Zustand, wenigstens angenähert, erreicht sey.

Ich habe geglaubt, den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit hier besonders hervorheben zu müssen, als er die Ursache mannigfacher Abweichungen zwischen den Angaben verschiedener Beobachter seyn kann. So giebt De la Rive an <sup>1)</sup>, daß sich an den Platten, die den hin- und hergehenden magneto-elektrischen Strom durch eine Flüssigkeit leiten, abwechselnd Sauerstoff und Wasserstoff entwickle. Er hat das auf diese Weise an jeder Platte entbundene Gasgemenge gemessen, und sogar eine Relation zwischen der Quantität derselben und der Intensität des Stromes aufzustellen gesucht. Auch ich habe diese Gasentwicklung beobachtet; aber sie hörte gewöhnlich schon nach wenigen Secunden auf, und die Menge des entbundenen Gases war immer sehr gering,

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 166 auch S. 420.

kaum meßbar. Mit mehrmals benutzten Platten erhielt ich fast nur eine Spur von Gas, selbst wenn diese Platten aus Platin bestanden, und zuvor mit Säure und Smirgel geschleutert worden waren. Sicher ist hiebei die Stromstärke von Einfluß, die bei mir vielleicht geringer war als bei De la Rive; dennoch kann ich die erwähnte Gasentwicklung nur für eine gleichsam zufällige Erscheinung halten, die nicht mehr eintritt und eintreten kann, sobald der Proceß der abwechselnden Oxydation und Reduction der Platten gehörig eingeleitet ist.

Die Abnahme, welche der Uebergangswiderstand durch die Wirkung des Stroms auf die Platten erfährt, macht denselben gewissermaßen von der *Zeit* abhängig. Allein diese Abhängigkeit ist doch nur an die Oberflächenveränderung der Platten geknüpft. So lange der Oberflächenzustand ungeändert bleibt, scheint auch der Uebergangswiderstand keine Veränderung zu erleiden. Ich habe nicht finden können, daß er Zeit zu seinem Auftreten erfordere; vielmehr muß ich glauben, daß er schon im ersten Moment der Wirkung des Stromes vorhanden sey. Ich habe ihn innerhalb 10 und 5 Sekunden eben so deutlich ausgeprägt gefunden als innerhalb 15 Sekunden, der gewöhnlichen Dauer der Versuche.

Weiter als bis fünf Sekunden konnte ich ohne Hülfe eines Anderen die Dauer des Stroms nicht abkürzen. Ich benutzte indess die neuliche Anwesenheit meines Freundes Wilhelm Weber zur gemeinschaftlichen Anstellung einiger Messungen, wobei ich die Saxton'sche Maschine in Rotation versetzte, und Letzterer, nachdem dieß geschehen war, die Kette zu festgesetzten Zeitpunkten schloß und öffnete, zugleich auch die Beobachtung des Luftthermometers übernahm. Das Ergebnis war, daß sich der Uebergangswiderstand schon nach *zwei* Sekunden mit Bestimmtheit nachweisen ließe. Drei Versuche, mit Kupferplatten und der stark verdünnten Schwefelsäure angestellt, gaben nämlich, als der Strom in die-



sen zwei Secunden 30 Mal seine Richtung änderte, für das Steigen des größeren Thermometers bei zweierlei Stromstärken folgende Werthe:

	Bei größerer Stromstärke.	Bei geringerer Stromstärke <sup>1)</sup> .
Ohne Kupferwand	22°,0; 23°,7; 22°,3	13°,0; 13°,0; 14°,0
Mit Kupferwand	16°,0; 16°,0; 17°,5	10°,7; 10°,5; 10°,2

Hienach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß nicht der Uebergangswiderstand schon vom ersten Anbeginn des Stroms vorhanden ist, derselbe also nicht, wie man wohl angenommen hat, erst aus einer Anhäufung schlecht leitender Substanzen auf den Platten entspringt, einer Anhäufung, welche auch, nach dem bereits Gesagten, bei diesen Versuchen gar nicht stattfindet.

3) *Stärke des Stroms.* Auch dieses Element ist von großer Wichtigkeit, schon in Rücksicht auf die Theorie der Volta'schen Säule. Ich habe mir daher die nähere Ermittlung seines Einflusses besonders angelegen seyn lassen.

Bei einer gegebenen Saxton'schen Maschine läßt sich die Intensität des Stroms auf mehrfache Weise erhöhen oder schwächen, durch Aenderungen in der Geschwindigkeit der Rotation des Ankers, im Abstände des Ankers vom Magnet, in der Kraft des Magneten, Aenderungen, welche sämmtlich die elektromotorische Kraft treffen, oder durch Aenderungen im Widerstande der Kette, durch Abzweigungen des Stroms u. s. w. Von den Aenderungen der ersten Art habe ich besonders die dritte angewandt, weil sie die bequemste ist. Den Abstand des Ankers zu ändern, erlaubt die Einrichtung der Maschine nur in sehr geringem Umfange, und, was die Geschwindigkeit der Rotation betrifft, so hat es, wenn man als Zeitmesser bloß eine Secundenuhr zur Verfügung hat und mit freier Hand drehen muß, große Schwierig-

1) Durch Einschaltung von 20 Zoll Neusilberdraht hervorgebracht.

rigkeit eine andere anzuwenden, als die, welche der Gang des Secundenzeigers vorzeichnet.

Es wurde daher zuvörderst quer über die Pole des Hufeisenmagneten ein Paar kleiner Eisenstäbe gelegt, und somit die elektromotorische Kraft der Maschine geschwächt. Mit dieser *geschwächten* Kraft wurden nun die Versuche im Holzkasten ganz in der früheren Weise wiederholt. Der Querschnitt der Flüssigkeit, der auch hier von den Platten und der Scheidewand ganz eingenommen wurde, betrug wieder 3 Quadratzoll. Auch der Abstand der Leitplatten, so wie die Geschwindigkeit der Rotation war dieselbe wie vorhin, nur mit der Dauer wurde gewechselt <sup>1)</sup>. Als Flüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure (1 : 12).

- 1) Ich habe versucht, wenigstens annähernd, zu bestimmen, in welchem Verhältniß die elektromotorische Kraft der Maschine, bei gleicher Geschwindigkeit der Rotation ihres Ankers, durch das Auflegen der kleinen Eisenstäbe geschwächt wurde. Ich bin dabei von dem Grundsatz ausgegangen, daß ein gleiches Steigen des Thermometers in gleicher Zeit eine gleiche Intensität des Stromes anzeige, und zwar eine gleiche *mittlere* Intensität, da bekanntlich bei der Saxton'schen Maschine der Strom in seiner Stärke periodische Veränderungen durchläuft.

Sey nun  $a$  die mittlere elektromotorische Kraft im ungeschwächten Zustande,  $\alpha$  dieselbe im geschwächten,  $r$  der constante Widerstand in der Maschine und dem übrigen Theil der magneto-elektrischen Kette (die keine Flüssigkeit enthalte),  $l, l', \lambda, \lambda'$  hinzugefügte Widerstände, in Form von Drahtlängen,  $i, i'$  mittlere Stromstärken, deren Gleichheit unter verschiedenen Umständen durch gleiches Steigen des Thermometers in gleicher Zeit ermittelt werden. Dann kann man offenbar die Gleichungen bilden:

$$i = \frac{a}{r+l} = \frac{\alpha}{r+\lambda} \quad ; \quad i' = \frac{a}{r+l'} = \frac{\alpha}{r+\lambda'}$$

und hat daraus:

$$r = \frac{l\lambda' - l'\lambda}{(l' - l) - (\lambda' - \lambda)} \quad ; \quad \frac{\alpha}{a} = \frac{\lambda' - \lambda}{l' - l}$$

Um hiernach das Verhältniß  $\alpha : a$  zu finden, bestimmte ich zunächst für die gewöhnliche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers (15 Secunden mit 15 Umkehrungen des Stroms in 1 Se-

Kleineres Thermometer		Größe des Uebergangs- widerstands.
stieg ohne Wand	stieg mit Wand	
Leitplatten von:	von:	
Dauer der Rotation = 15".		
Kupfer 28° ; 28° ; 28°	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45 15° ; 15° ; 15°	24"
Kupfer 28° ; 28° ; 28°,5	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,04 13° ; 14° ; 13° ; 14°	
		30
Dauer der Rotation = 10".		
Platin 16° ; 17° ; 16°	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1 3° ; 3°	80", etwa

Vergleicht man diese Resultate mit den entsprechenden, die mit demselben Thermometer bei *ungeschwäch-*

cunde) und bei voller Kraft  $\alpha$  der Maschine die Erwärmung des größeren Thermometers bei verschiedenen Längen  $l$  des Drahts am Widerstandsmesser, wenn außerdem nur noch die zu allen Versuchen angewandten Verbindungsdrähte in der Kette waren. So entstand die folgende Tafel:

Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.	Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.	Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.
15	121,0	45	60,0	100	25,0
16	117,5	50	54,0	110	22,0
17	114,0	55	49,0	120	19,5
18	111,0	60	45,0	130	17,0
19	107,3	65	41,5	150	14,6
20	104,0	70	38,0	170	12,0
25	93,0	75	35,5	190	10,0
30	83,0	80	33,0	210	8,5
35	74,0	85	30,5	230	7,5
40	66,0	90	28,5		

Hierauf schwächte ich die elektromotorische Kraft der Maschine durch Auflegung der kleinen Eisenstäbe auf die Enden des Hufeisenmagnets, verlängerte den Mefsdraht folgeweise um gemessene Stücke  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$  und maß wiederum die Erwärmung. Aus der Tafel ergaben sich dann die Längen  $l$ ,  $l'$ ,  $l''$ , welche bei voller Kraft dieselben Erwärmungen  $t$  lieferten. So wurden bei drei Messungen folgende Werthe erhalten:

ter Kraft des Magneten erhalten wurden, so sieht man, daß hier, bei der *geschwächten* Kraft, der Uebergangswiderstand in jedem einzelnen Falle *größer* ist als zuvor. Die Unterschiede sind zu bedeutend, um nicht wahrhafte zu seyn. Man könnte indess einwerfen, die Scheidewände hätten sich vielleicht nicht in gleichem Zustande befunden.

Um diesen Einwurf zu beseitigen, wurden die Versuche, zu einer andern Zeit, unmittelbar nach einander, n. . . der *vollen* und mit der *geschwächten* elektromotorischen Kraft der Maschine wiederholt, und zwar mittelst des *größeren* Thermometer. Querschnitt der Flüssigkeit, Geschwindigkeit der Rotation, alles wie vorhin, auch die Dauer der letzteren immer 15 Secunden.

Er-

	I.	II.	III.
$t$	50 <sup>0</sup>	27 <sup>0</sup> ,5	17 <sup>0</sup>
$\lambda$	0	25	50
$t$	54	92,9	130

woraus :

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{I. II.} & \text{II. III.} & \text{I. III.} \\
 r = & 97,4 & ; & 115,3 & ; & 105,7 \\
 \frac{\alpha}{a} = & \frac{25}{38,9} & ; & \frac{25}{37,1} & ; & \frac{25}{38}
 \end{array}$$

Die Uebereinstimmung ist allerdings nicht groß, erlaubt aber doch den Schluß, daß die elektromotorische Kraft der Maschine durch das Auslegen der Eisenstäbe ungefähr im Verhältniß 3 : 2 geschwächt wurde.

Wollte man übrigens für zusammengehörige Stromstärken und Erwärmungen des Luftthermometers eine Skale entwerfen, so wäre wohl der beste Weg der, daß man die Bahn des Stromes spaltete, in den einen Zweig das Luftthermometer und in den anderen einen Platindraht, von gleichen Dimensionen mit dem in dem Thermometer einschaltete, und nun noch den ersteren Zweig um gemessene Drahlängen verlängerte. Das Verhältniß der mittleren Stromstärke in beiden Zweigen ist, als bloß von dem Verhältniß der Widerstände abhängig, leicht gefunden, und man hat nur noch das Thermometer abwechselnd in den einen und in den andern Zweig einzuschalten, und gegen den Platindraht zu vertauschen.

Erwärmung ohne Scheide- wand. Leitplatten von:	Erwärmung mit Scheide- wand von:	Größe des Uebergangs- widerstands.
Flüssigkeit: Kochsalzlösung, gesättigt.		
Kupfer	Kupfer, dick 0 <sup>mm</sup> ,45	
Bei voller Kraft.		
115°,8 ; 116°,9	91° ; 90°	10 Zoll
Bei geschwächter Kraft.		
32°,9 ; 32°,8	22°,3 ; 22°,2	15 -
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure 1 : 12.		
Platin	Platin, dick 0 <sup>mm</sup> ,1	
Bei voller Kraft.		
110°,5 ; 111° ; 111°	45°,2 ; 45° ; 46°	34 -
Bei geschwächter Kraft.		
25° ; 25° ; 24°	4°,5 ; 4°,0 ; 4°,6	80 -

Auch hier, wo Platten und Scheidewände stets nahezu in gleichem Oberflächenzustande befindlich waren, sind die Unterschiede unverkennbar. Es ist also gewiss, dafs, *bei gleicher Größe der von der Flüssigkeit benützten Metallfläche*, der Uebergangswiderstand *wächst mit Abnahme* der Stromstärke.

Der Uebergangswiderstand hängt indess nicht sowohl von der Stromstärke des gesammten Querschnitts der Flüssigkeit ab, als vielmehr von der in den einzelnen Punkten desselben. Um diess zu erweisen wurden folgende Versuchsreihen angestellt.

Immer bei voller Kraft der Maschine mafs ich den Uebergangswiderstand erstlich für einen Querschnitt der Flüssigkeit = 1 Quadratzoll (indem ich nur 1 Zoll hoch Flüssigkeit in die Zellen des Kastens gofs), dann für einen Querschnitt = 3 Quadratzoll, während zugleich der Draht des Widerstandsmessers um so viel verlängert wurde, dafs in beiden Fällen die Stromstärke des

gesamten Querschnitts ohne Einschaltung der Scheidewand dieselbe war. Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine waren die gewöhnlichen. Nur der letzte Versuch wurde mit dem kleinen Thermometer angestellt.

Ohne Scheidewand	Mit Scheidewand.	Uebergangswiderstand für klei-   grö- nere   ßere Stromstärke.	
Eisenplatten	Eisenwand		
Flüssigkeit: Kochsalzlösung, gesättigt.			
A. Querschnitt = 1. Mefdraht = 0.			
37 ; 37 ; 38	22,5 ; 22 ; 22	32	
B. Querschnitt = 3. Mefdraht = 40".			
38 ; 38	27,5 ; 27,5	20	14
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure *).			
A. Querschnitt = 1. Mefdraht = 0.			
65 ; 65 ; 65,5 ; 65	50 ; 50 ; 51 ; 50	14	
B. Querschnitt = 3. Mefdraht = 24".			
65 ; 65 ; 64,5	54 ; 55 ; 55,5	8	5
Kupferplatten	Kupferwand		
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.			
A. Querschnitt = 1. Mefdraht = 0.			
66,9 ; 67,0 ; 66,6	40,0 ; 41,0 ; 42,0	24	
B. Querschnitt = 3. Mefdraht = 25".			
66,1 ; 65,9 ; 67,0	50,0 ; 49,5 ; 49,5	14,5	10,0
Platinplatten	Platinwand		
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.			
A. Querschnitt = 1. Mefdraht = 0.			
51,5 ; 51 ; 51,6 ; 50,5	13 ; 13,1 ; 13,5 ; 13,6	75	
B. Querschnitt = 3. Mefdraht = 26".			
52 ; 53 ; 52	20,5 ; 21,0 ; 22	50	34

\*) Immer die mit 12 Th. Wasser.

Ohne Scheidewand.	Mit Scheidewand.	Uebergangswiderstand für	
		klei- nere	grö- ßere Stromstärke.
(Mit dem kleinen Thermometer.)			
A. Querschnitt = 1. Mefsdraht = 0.			
35 ; 35 ; 36	10 ; 10 ; 11	80	
B. Querschnitt = 3. Mefsdraht = 30".			
36 ; 36,5	16 ; 16,5 ; 16	50	38

Aus diesen Messungen, zieht man die zusammengehörigen Reihen in Betracht, geht hervor:

1) *Dafs, bei ungleichem Querschnitt der Flüssigkeit (oder vielmehr ungleicher Gröfse der benähten Metallfläche, die indess hier, eine Seite gerechnet, immer mit dem Querschnitt der Flüssigkeit zusammenfällt), aber gleicher Gesamtstärke des Stroms in demselben, der Uebergangswiderstand in einem umgekehrten Verhältnifs der Gröfse dieses Querschnitts steht, jedoch bei weitem nicht in dem einfach umgekehrten Verhältnifs, sondern in einem kleineren.*

So war dieser Widerstand an der Platinwand in Schwefelsäure, bei dem Querschnitt *eins* = 75 Zoll des Mefsdrabts, bei dem Querschnitt *drei* = 50 Zoll, zwar geringer als 75, aber gröfser als  $\frac{1}{3} \times 75$  oder 25 Zoll, wie er hätte seyn müssen, wenn er genau im einfach umgekehrten Verhältnifs der Querschnitte stände. Gleiches ergeben die für dasselbe Metall mit dem kleineren Thermometer angestellten Messungen, so wie die übrigen, bei denen allen die Stromstärke, vor der Einschaltung der Scheidewand, für beide Querschnitte gleich oder sehr nahe gleich gemacht worden ist <sup>1)</sup>.

- 1) Eigentlich hätte die Stromstärke *nach* Einschaltung der Scheidewand für beide Querschnitte gleich gemacht werden sollen; indess wird aus diesem Versäumnifs keine die folgenden Schlüsse erheblich ändernde

2) Dafs, bei gleichem Querschnitt der Flüssigkeit, aber ungleicher Gesamtstärke des Stromes in demselben, der Uebergangswiderstand in einem umgekehrten Verhältnifs zu dieser Stärke steht.

Um diels zu zeigen, wurde hier, aus der Tafel S. 518 entlehnt, die letzte Vertical-Kolumne hinzugefügt; sie giebt den Uebergangswiderstand für den Querschnitt drei und für den Fall, dafs die Stromstärke nicht durch Einschaltung von Draht geschwächt worden ist. Aus dieser Kolumne, verglichen mit der vorletzten, ersieht man z. B. dafs der Uebergangswiderstand der an der Platinwand in Schwefelsäure bei der ungeschwächten Stromstärke = 34 Zoll war, bei der durch 26 Zoll Neusilberdraht geschwächten Stärke dagegen = 50 Zoll betrug, obgleich in beiden Fällen der Querschnitt = 3 Quadratzoll war. Gleiches ergeben die Messungen am Eisen und Kupfer.

Diese beiden Resultate, von denen das zweite eine unmittelbare Bestätigung des durch die Auflegung der Eisenstäbe erhaltenen ist <sup>1)</sup>, dienen einander zur gegen-

Verschiedenheit entspringen. — Uebrigens ist klar, dafs die in der Tafel, S. 518, für zweierlei Querschnitte gegebenen Resultate, nichts mit dem obigen Satz zu schaffen haben, da dort mit der Vergrößerung des Querschnitts zugleich eine Erhöhung der Gesamtstärke des Stromes eintrat.

Bei allen zuvor angeführten Versuchen hatte die Scheidewand oder der Zwischenbogen gleiche Fläche wie die Leitplatten. Ich habe ein Paar Versuche angestellt, bei denen diese Gleichheit nicht existirte, ohne dafs dadurch die Gesamtstärke des Stroms geändert werden konnte. Ich tauchte nämlich von den vier Platten des Halters (S. 519) einmal *b* und *c* einen halben Zoll, *a* und *d* zwei Zoll tief in die Flüssigkeit, und das andere Mal *b* und *c* zwei Zoll, *a* und *d* einen halben Zoll. Im letzteren Fall war die Erwärmung etwas stärker, doch so wenig, dafs ich den Unterschied nur als zufällig, und in Wahrheit als Null zu betrachten geneigt bin.

- 1) Dasselbe Resultat ergibt sich, mehr oder minder deutlich, aus allen bisher angeführten Messungen, wenn man aus den ohne und mit Zwischenwand beobachteten Erwärmungen den durch diese Wand erzeugten Uebergangswiderstand nach der Tafel, S. 527 (Anmerk.) berechnet,



seitigen Stütze. Sie entspringen aus einer gemeinschaftlichen Ursache, daraus nämlich, *dass der Uebergangswiderstand an den einzelnen Punkten des Querschnitts der Flüssigkeit oder der benähten Metallfläche in einem umgekehrten Verhältniss steht zur Stromstärke in diesen Punkten.*

Für das zweite Resultat leuchtet dies ohne Weiteres ein; denn wenn, bei gleichbleibendem Querschnitt, die Gesamtstärke des Stroms verändert wird, ändert sich nothwendig die Stromstärke an den einzelnen Punkten des Querschnitts in gleichem Verhältniss, und so wie jene auf den Uebergangswiderstand einwirkt, muss es also auch diese.

Was andererseits das erste Resultat betrifft, so ist leicht zu erweisen, dass wenn, bei gleicher Gesamtstärke des Stroms, die Gesamtwiderstände zweier Querschnitte sich genau umgekehrt verhielten wie die Grösse dieser Querschnitte, alsdann die Widerstände an den einzelnen

und damit den wirklich gemessenen Uebergangswiderstand vergleicht. Ganz in der Regel findet man letzteren kleiner als den berechneten, aus dem Grunde, weil die Schwächung des Stroms, welche durch Einschaltung der Scheidewand herbeigeführt ward, den Uebergangswiderstand an den Leitplatten vergrösserte.

So betrug, nach Tafel S. 518, beim Platin in Schwefelsäure, für den Querschnitt *drei*, die Erwärmung ohne die Wand im Mitte  $110^{\circ},6$ , mit derselben  $45^{\circ},5$ . Der letzteren entspricht, nach Tafel S. 527 (Anmerk.), ein Widerstand  $= 59,4$  Zoll, der ersteren einer  $= 18,1$  Zoll. Der Widerstand an der *Scheidewand* würde also hienach  $59,4 - 18,1 = 41,3$  Zoll betragen haben. Die gemessene Grösse *dieses* Widerstandes war aber nur  $= 34$  Zoll, wie aus erstgenannter Tafel zu sehen. Mithin war der Widerstand an den *Leitplatten* nicht constant geblieben, sondern mit der Schwächung des Stroms gewachsen.

Die aus dieser Ursache entspringende Veränderlichkeit des Uebergangswiderstands der Leitplatten hat indess, wie man leicht ersieht, auf die Messung des Uebergangswiderstands der Scheidewand (oder des Zwischenbogens) keinen Einfluss, da dabei nur letzterer Widerstand durch einen anderen von gleicher Grösse, d. h. durch eine gewisse Drahtlänge, ersetzt ward.

Punkten der Querschnitte unabhängig wären von den Stromstärken in diesen Punkten.

Gesetzt man habe zwei parallelepipedische Leiter von gleicher Länge, aber ungleichem Querschnitt zugleich in einen und denselben Strom eingeschaltet. Dann wird die Gesamtstärke in den Querschnitten beider Leiter gleich seyn, die Stärke in den einzelnen Punkten der Querschnitte oder die Dichtigkeit des Stroms (wie Hr. Vorsselman de Heer sagt) sich aber umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Seyen nun  $s, s'$  die Querschnitte,  $W, W'$  die Gesamtwiderstände in denselben, und  $\omega, \omega'$  die Widerstände an deren Punkten. Da letztere Widerstände an allen Punkten eines und desselben Querschnitts gleich sind, so hat man:

$$\omega = Ws \quad ; \quad \omega' = W's'.$$

Hätte man nun auch genau:

$$Ws = W's',$$

so wäre:

$$\omega = \omega',$$

d. h. die Widerstände an den einzelnen Punkten der Querschnitte, gleichviel welche Gröfse diese hätten, wären einander gleich, folglich unabhängig von den Stromstärken in diesen Punkten.

*Bei den metallischen Leitern ist  $Ws = W's'$ , und dieß ist ein Beweis oder eine Folge davon, daß der Widerstand der Metalle unabhängig ist von der Stromstärke.*

Bei dem Uebergangswiderstand, der gewissermaßen den Widerstand eines Leiters ohne Länge vorstellt, ist aber  $Ws \leq W's'$ , und daraus geht hervor, daß er in den einzelnen Punkten des Querschnitts der Flüssigkeit oder der benähten Metallfläche von der Stromstärke dasselbst bedingt wird, wie die Erfahrung zeigt, in einem umgekehrten Verhältniß zu derselben steht.

Nach Allem diesen kann die Abhängigkeit des Uebergangswiderstands von der Stromstärke überhaupt wohl keinem Zweifel mehr unterliegen. Auch ist klar, daß,

so wie dieser Widerstand mit sinkender Stromstärke zunimmt, er mit steigender abnehmen muß. Es wäre sogar nicht unmöglich, daß er bei sehr großer Stromstärke ganz verschwände oder unmerklich würde. Mir ist es jedoch nicht gelungen, ihn bei denjenigen Stromstärken, die noch eine einigermaßen sichere Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit des Ankers und eine zuverlässige Beobachtung des Luftthermometers erlaubten, verschwinden zu sehen.

Bei  $22\frac{1}{2}$  Rotationen des Ankers in einer Secunde, 15 Secunden lang unterhalten, bekam ich am kleineren Thermometer unter den für Tafel S. 517 angezeigten Umständen, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 12), mit Eisenplatten für sich  $141^{\circ}$  und  $142^{\circ}$ , nach Einschaltung einer Eisenwand  $130^{\circ}$  und  $131^{\circ}$ .

Späterhin habe ich, unterstützt von einem Gehülfen, einen ähnlichen Versuch in den Glaskasten mit Kupferbogen und der schwach verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) angestellt, im Ganzen unter den S. 519 erwähnten Umständen. Der Anker machte 30 Rotationen in einer Secunde, wurde aber nur 5 Secunden lang in Bewegung erhalten, da sonst, wegen der großen Stärke des Stroms, die Zeigersäule zum Thermometer hinausgetrieben worden wäre, ungeachtet das größere Instrument angewandt wurde. Die Erwärmung betrug:

Ohne Zwischenbogen:  $106^{\circ}$  ;  $104^{\circ}$  ;  $105^{\circ}$

Mit Zwischenbogen  $85^{\circ}$  ;  $86^{\circ}$  ;  $84^{\circ}$

Das Daseyn des Uebergangswiderstands gab sich also auch bei dieser so bedeutenden Stromstärke noch ganz unzweideutig zu erkennen. Die Größe desselben würde etwa 10 Zoll des Meßdrahts betragen; doch kann dieser Werth nur für sehr angenähert gelten, da die Ablesung des Thermometers bei so raschem Gange der Zeigersäule große Schwierigkeiten hat, nicht minder wie die genaue Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit des Ankers.

4) *Temperatur der Flüssigkeit und der darin gestellten Metalle.* — Alle bisher angeführten Messungen wurden bei einer mittleren Zimmerwärme von  $13^{\circ}$  bis  $14^{\circ}$  R. angestellt. Es mußte sich nun wohl fragen: welchen Einfluß die Temperatur auf den Uebergangswiderstand ausübe?

Zur Beantwortung dieser Frage leitete ich, ohne von Zwischenwänden oder Zwischenbogen Gebrauch zu machen, den Strom mittelst Platten, bald von Kupfer, bald von Platin durch die stark verdünnte Schwefelsäure (1:12) und gab dieser abwechselnd die gewöhnliche Temperatur von  $13^{\circ}$  bis  $14^{\circ}$ , und eine höhere von  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  R. In beiden Fällen betrug der Abstand der Platten  $4\frac{5}{11}$  Par. Lin. und die eingetauchte Fläche derselben 3 Quadratzoll; der Strom wurde 15 Secunden lang unterhalten, mit 15 Umkehrungen in einer Secunde; auch waren, um seine Intensität zu mäßigen, außer den beständigen Verbindungsdrähten 20 Zoll Mefsdraht in die Kette eingeschaltet. So gab das größere Thermometer folgende Erwärmung:

Temp. der Flüssigk.	Platin.	Kupfer.
$13^{\circ}$ bis $14^{\circ}$ R.	$74^{\circ},8$ ; $74^{\circ},3$ ; $73^{\circ},5$	$76^{\circ}$ ; $78^{\circ}$ ; $79^{\circ}$
$60^{\circ}$ bis $70^{\circ}$ R.	$109^{\circ},5$ ; $110^{\circ}$ ; $110^{\circ},0$	$93^{\circ}$ ; $95^{\circ}$ ; $94^{\circ}$

Der Widerstand des Systems nahm also mit steigender Temperatur sehr bedeutend ab. Diese Abnahme kann nun freilich nicht allein auf Rechnung einer Verringerung des Uebergangswiderstands gesetzt werden, indem auch der Widerstand der Flüssigkeit eine Schwächung erlitten haben konnte: daß sie dennoch aber zum größten Theil aus der ersteren Ursache entspringe, wird aus Folgendem erhellen.

Nach der Tafel S. 527 (Anmerk.) entspricht der Unterschied der Werthe  $109^{\circ},8$  und  $74^{\circ},2$ , welche, im Mittel, mit den Platinplatten in der heißen und kalten

Schwefelsäure beobachtet wurden, dem Widerstande von beinahe 17 Zoll des neusilbernen Messingdrahts.

Andererseits habe ich den Leitungswiderstand der angewandten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt, indem ich das Steigen des Thermometers bei Anwendung sowohl von Platin- als von Kupferplatten, einmal für deren gewöhnlichen Abstand von  $13\frac{1}{4}$  Par. Lin. und das andere Mal für ein Drittel dieses Abstandes beobachtete, und dann, im letzteren Fall, die Verkürzung der Flüssigkeit durch eine Verlängerung des Messdrahts ersetzte, bis wieder dieselbe Angabe erhalten wurde. Hiedurch ergab sich, dafs die angewandte Schwefelsäure, bei  $4\frac{5}{12}$  Lin. Länge und 3 Quadratzoll Querschnitt, d. h. den Dimensionen, die sie bei den vorhin angeführten Versuchen besafs, in gewöhnlicher Temperatur einen Widerstand leistete, der dem von 3 Zoll des neusilbernen Messdrahts gleich kam.

Die vorhin, bei einer Temperatur-Erhöhung von  $46^{\circ}$  bis  $56^{\circ}$  R. beobachtete Abnahme des Widerstands in dem System betrug 17 Zoll. Wenn nun also auch dabei der Leitungswiderstand der Flüssigkeit gänzlich Null geworden wäre, — eine Voraussetzung, die gegen alle Wahrscheinlichkeit ist, — so würden dennoch für die Verringerung des Uebergangswiderstands 14 Zoll Neusilberdraht übrig bleiben.

In Wahrheit war aber diese Verringerung noch bedeutender. Denn eine, wiewohl nur angenäherte Messung des Leitungswiderstands der Schwefelsäure bei  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  R., nach dem angedeuteten Verfahren unternommen, gab für denselben bei dieser Temperatur den Werth  $2\frac{1}{3}$  Zoll. Der Widerstand der Flüssigkeit hatte sich also durch die angeführte Temperatur-Erhöhung nur um  $\frac{2}{3}$  Zoll verringert, und folglich kommen  $16\frac{1}{3}$  Zoll auf die Verminderung des Uebergangswiderstands.

Wenn also auch das vorhin beobachtete Resultat nur ein zusammengesetztes war, nicht allein wegen gleich-

zeitiger Aenderung des Widerstands der Flüssigkeit, sondern auch wegen Erhöhung der Stromstärke <sup>1)</sup>, so ist doch durch dasselbe *die Abnahme des Uebergangswiderstands mit steigender Temperatur unzweifelhaft festgestellt.*

Der eben erörterte Gegenstand forderte gewissermaßen auf, den Widerstand der Flüssigkeiten in seiner Beziehung zur Temperatur und zur Stromstärke näher zu untersuchen, da hierüber nur ungewisse Angaben vorhanden sind. Die Betrachtung jedoch, daß eine solche Untersuchung mit Hülfe der Magnetnadel ungleich genauer durchzuführen sey, bewog mich davon abzustehen und sie einer künftigen Abhandlung vorzubehalten.

Dagegen schien es mir von Interesse, nachzusehen, in wiefern der Uebergangswiderstand mit einer anderen Erscheinung im Zusammenhange stehe. Wenn Wasser oder eine andere verdampfbare Flüssigkeit auf eine stark erhitze oder gar glühende, saubere Metallfläche getropft wird, so breitet sich dieselbe bekanntlich nicht aus, sondern ballt sich zu einem Kügelchen zusammen, das, langsam verdunstend, eine geraume Zeit auf der heißen Metallfläche herumtanzet. Es ist der bekannte, nach Leidenfrost benannte Versuch.

- 1) Um die Beziehung des Uebergangswiderstands zu der Temperatur ganz rein zu erhalten, ist klar, daß sie für eine gleiche Intensität des Stroms aufgesucht werden muß, da eine Erhöhung dieser Intensität schon bei unveränderter Temperatur eine Verringerung des Uebergangswiderstands zur Folge hat. Das S. 529 beschriebene Verfahren hätte nun allerdings eine Messung dieser Beziehung bei Gleichheit der Stromstärke erlaubt; allein da es mir hier nur um Feststellung des Hauptsatzes zu thun war, so habe ich eine solche Messung unterlassen, zumal einfache Betrachtungen mittelst der Tafel S. 527 (Anm.) zeigten, daß die beobachtete Verringerung des Uebergangswiderstands jedenfalls nur zu sehr kleinem Theil der mit Steigerung der Temperatur eintretenden Erhöhung der Stromstärke zugeschrieben werden konnte.

Man hat viel darüber gestritten, ob dabei eine wirkliche Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem Metall stattfindet, und mancherlei Gründe dafür und dagegen angeführt. Schon vor einigen Jahren schien mir als möchte sich diese Frage wohl auf galvanischem Wege zur Entscheidung bringen lassen, wenn man untersuchte, ob ein elektrischer Strom im Stande sey aus dem Kügelchen in das Metall oder aus diesem in jenes überzugehen.

Ich stellte demnach den Leidenfrost'schen Versuch mit verdünnter Schwefelsäure in einem Platintiegel an, verband den Tiegel mit dem einen Ende eines Galvanometerdrahts und einen schmalen Zinkstreif mit dem andern. Ich konnte dann den Zinkstreif auf einige Zeit in den rotirenden Tropfen der Säure bringen, ohne das Phänomen zu stören. Es wurde dabei eine beträchtliche Menge Zink brausend aufgelöst, aber nie sah ich währenddess auch nur die geringste Bewegung an der Magnetnadel.

Das Resultat dieses Versuchs war mir schon damals nicht zweifelhaft; allein das Verfahren liefs doch manches zu wünschen übrig. Ich benutzte daher jetzt eine kürzlich von Marchand angegebene Abänderung des Leidenfrost'schen Versuchs, die eine bequemere Beobachtung gewährt.

Ich brachte nämlich in einem Porcellangefäfs eine gröfsere Menge verdünnter Schwefelsäure zum Kochen, stellte in sie eine amalgamirte Zinkplatte, die mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts verbunden war, und tauchte nun rasch auch eine glühende Platinplatte hinein, die an dem anderen Ende desselben Drahts befestigt worden. Sorgt man dafür diese Platte nur so lange eingetaucht zu halten, als sie nicht aus dem Glühen kommt, so hat dies keine hör- oder sichtbare Wirkung auf die Flüssigkeit. Und eben so negativ ist

die galvanische Wirkung. Niemals kommt dabei die Galvanometernadel in die leiseste Schwankung.

Es ist also gewiss, daß unter diesen Umständen die Kette nicht geschlossen ist. — Indefs wird bei diesem Versuch immer nur das *negative* Metall in den Zustand des Glühens versetzt, und es wäre nicht unmöglich, daß hier eine solche einseitige Leitungsfähigkeit stattfände, wie sie vor langer Zeit von Erman unter dem Namen der Unipolarität und neuerdings von Andrews an Flammen beobachtet worden ist <sup>1)</sup>. Daher wurde der Versuch folgendermaßen abgeändert.

Ich versah die Saxton'sche Maschine mit einem der früher von mir beschriebenen Inversoren <sup>2)</sup>, so daß ihr Strom eine stäte Richtung bekam, verband nun den einen ihrer Pole geradezu mit dem Galvanometer, und den andern mit einer Platinplatte, die, innerhalb des Porcellangefäßes, in verdünnter Schwefelsäure stand, während eine zweite Platinplatte mit dem anderen Ende des Galvanometerdrahts verbunden war.

Jetzt wurde die Säure zum Sieden und die zweite Platinplatte über einer Weingeistlampe zum Glühen gebracht, und, wenn beides erreicht war, die Maschine bald in diesem, bald in jenem Sinn gedreht. Bei Eintauchung der glühenden Platte in die Säure mußte es sich nun ausweisen, ob das System überhaupt einen elektrischen Strom zu leiten vermögte.

Wiewohl nun die Maschine mit bedeutender Schnelligkeit gedreht wurde, und dadurch der glühenden Platte Gelegenheit gegeben war, bald als positiver, bald als negativer Pol aufzutreten, so zeigte sie sich doch gänzlich wirkungslos. In beiden Fällen kam nicht die geringste Spur von einem Strom zu Stande. Ich habe diesen Versuch mehrmals in Gemeinschaft mit meinem Freunde

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 310.

2) Annalen, Bd. XXXXV S. 396.



Wilhelm Weber wiederholt, aber immer mit demselben negativen Erfolg.

Alle diese Versuche nöthigen also zu dem Schluss, daß unter den Umständen, die das Leidenfrost'sche Phänomen bedingen, eine wirkliche Isolation zwischen der Flüssigkeit und dem heißen Metall besteht. Und diese Isolation möchte wohl am naturgemäßeften auf den Mangel einer unmittelbaren Berührung zurückzuführen seyn, keinesweges aber auf eine besondere Stärke des Uebergangswiderstands, da dieser, wenigstens zwischen Körpern von gleicher Temperatur, mit Steigerung dieser Temperatur verringert wird.

*Zusatz.* Ueber den fraglichen Uebergangswiderstand zwischen metallischen Leitern.

De la Rive, in seiner Abhandlung über die magneto-elektrischen Ströme von abwechselnd entgegengesetzter Richtung, behauptet, daß diese Ströme eine Reihe abwechselnder Metalle desto *leichter* durchlaufen, je größer, bei gleicher Gesamtlänge eines jeden Metalls, die Zahl der Abwechslungen ist <sup>1)</sup>. *Ein* halbes Meter Kupferdraht gelöthet an *ein* halbes Meter Eisendraht, in die magneto-elektrische Kette eingeschaltet, gab ihm an dem ebenfalls in der Kette befindlichen Bréguet'schen Thermometer eine Erwärmung von 75°. *Zwei* Viertelmeter Kupferdraht abwechselnd gelöthet an *zwei* Viertelmeter Eisendraht, gaben 76°. *Vier* Achtelmeter Kupferdraht, abwechselnd gelöthet an *vier* Achtelmeter Eisendraht, gaben 77°.

Nach De la Rive würde also der magneto-elektrische Strom, wenn er aus einem Metall in ein anderes übergeht, gleichsam einen *negativen* Widerstand erfahren. Er betrachtet dieß als eine der specifischen Verschiedenheiten der magneto-elektrischen Ströme, wenigstens der hin- und hergehenden, von den Volta'schen.

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 172.

Das Sonderbare, allen Analogien Widersprechende dieses Resultats hat mich veranlaßt, dasselbe einer Prüfung zu unterwerfen, und zwar mittelst folgender Vorrichtung.

Man denke sich zwei cylindrische Stäbe, jeden zwei Fufs lang und eine Pariser Linie dick. Beide sind aus gleichen Längen von *Neusilber* und *Eisen* zusammengesetzt, jedoch mit der Verschiedenheit, dafs bei dem einen 12 Zoll Neusilber in einem Stück gelöthet sind an 12 Zoll Eisen in einem Stück; während bei dem anderen 12 Stücke Neusilber von einem Zoll mit 12 Stücken Eisen von einem Zoll durch Löthung in abwechselnder Verbindung stehen. Der erstere Stab enthält also nur *eine* Abwechslung, der letztere dagegen *drei und zwanzig*, während bei beiden die Gesamtlänge eines jeden Metalls dieselbe ist.

Diese Stäbe brachte ich nun abwechselnd in die magneto-elektrische Kette, nachdem noch jedesmal, zur Mäfsigung der Stromstärke, 30 Zoll des neusilbernen Mefsdrahts eingeschaltet worden, und beobachtete dann für die gewöhnliche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine (15 Secunden, mit 15 Umdrehungen in 1 Secunde) die Erwärmung am gröfseren Luftthermometer. Die Resultate waren folgende. Es gab der

Stab mit <i>einer</i> Abwechsl. im Mittel aus 10 Vers.	84°,35
- - 23 - - - - 8 -	84°,24
Unterschied	0°,11

Bei einer geringeren Stromstärke, durch Einschaltung von 50 Zoll des Mefsdrahts hervorgebracht gab der

Stab mit <i>einer</i> Abwechsl., im Mittel aus 3 Vers.	55°,31
- - 23 - - - - -	54°,93
Unterschied	0°,38

In beiden Fällen gab also der Stab mit *einer* Abwechslung eine etwas stärkere Erwärmung als der mit

23, und daraus würde folgen, dafs der letztere einen etwas gröfseren Widerstand darbot.

Diefs Resultat würde ganz dem analog seyn, was bei Metallen in Flüssigkeiten beobachtet ist. Ich will es auch nicht entschieden verwerfen; in Betracht jedoch, dafs die einzelnen Messungen um  $\pm 1^{\circ},0$  vom Mittel abwichen, und dafs dieser Mittelwerth bei einer so bedeutenden Zahl von Abwechslungen der Metalle nur höchstens  $0^{\circ},4$  für beide Stäbe verschieden war, halte ich den Schluss für viel begründeter, *dafs beide Stäbe einen gleichen Widerstand darboten, also ein Uebergangswiderstand zwischen Metallen nicht existirt*. Jedenfalls halte ich mich aber für überzeugt, dafs das Daseyn eines negativen Widerstands dieser Art durch obige Versuche genügend widerlegt sey.

Zu diesen Versuchen wurden *Neusilber* und *Eisen* in abwechselnder Verbindung angewandt, weil diese Substanzen an ihren Berührungspunkten eine bedeutende thermo-elektromotorische Kraft zu entwickeln vermögen. Zwar kann hier wegen des stäten Wechsels der Richtung des magneto-elektrischen Stroms diese Kraft nicht zur Wirksamkeit kommen, und thermo-elektrische Gegenströme erregen, wie sie Peltier durch galvanische Ströme zuerst hervorgebracht hat <sup>1)</sup>. Allein es war doch zu vermuthen, dafs, wenn überhaupt zwischen Metallen ein Uebergangswiderstand stattfinden könne, dieser dort am ersten auftreten werde, wo auch die Möglichkeit einer beträchtlichen thermo-elektromotorischen Kraft gegeben ist. Die mitgetheilten Versuche beweisen, dafs, wenigstens so lange diese Kraft nicht in Wirksamkeit tritt, auch kein Uebergangswiderstand vorhanden ist.

Endlich habe ich auch versucht, ob zwischen *Flüssigkeiten* ein Uebergangswiderstand vorhanden sey, bin indess bis jetzt noch zu keinem entscheidenden Resultat gelangt. Die Untersuchung hat eine eigenthümliche

1) Annalen, Bd. XXXIII S. 324.

Schwierigkeit, indem man der als Scheidewand eingeschalteten Flüssigkeitsschicht immer eine beträchtliche Dicke zu geben gezwungen ist, und hiedurch der Leitungswiderstand derselben einen beträchtlichen Einfluss erlangt. Sollen die Versuche die grösste Einfachheit haben, so müssen beide Flüssigkeiten, die man anwendet, ein gleiches Leitungsvermögen besitzen; und selbst dann wirkt noch die als Trennmittel der beiden Flüssigkeiten anzuwendende thierische Blase störend, da diese, wie ich mich direct durch Versuche überzeugte, einen gewissen Widerstand darbietet.

#### Schlussbetrachtung.

Aus der Gesammtheit der hier mitgetheilten Versuche und gestützt auf die Richtigkeit dessen, was über die Abwesenheit der Polarisation bei ihnen auf S. 405 gesagt worden ist, halte ich mich zu folgenden Schlüssen berechtigt.

1) Es giebt unzweifelhaft einen von der Elektricitätsleitung im Innern der Körper unabhängigen Uebergangswiderstand an der Gränzfläche starrer und flüssiger Leiter, und dieser tritt nicht erst im Laufe der Wirkung des elektrischen Stroms auf, sondern ist schon vom ersten Anbeginn desselben da.

2) Dieser Widerstand ist verschieden nach der Natur der Flüssigkeit und des dieselbe berührenden Metalls.

3) Derselbe wird in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls bedingt.

4) Er ist eine Function der Stromstärke in den einzelnen Punkten der Gränzfläche zwischen starren und flüssigen Leitern, desto gröfser, je schwächer diese ist. Eben deshalb steht er, bei gleicher Gesammtstärke des Stroms in der Gränzfläche, nicht im einfach umgekehrten Verhältnifs der Gröfse dieser Fläche, sondern in einem kleineren.

5) Nimmt er mit steigender Temperatur ab.

6)

6) Zwischen Metallen ist kein Uebergangswiderstand vorhanden.

Diese Resultate, deren Bestimmtheit, bei vielfacher Wiederholung und Abänderung der Versuche, nicht anstehen läßt die Angaben des Hrn. De la Rive als unrichtig zu bezeichnen, sind andererseits nur Bestätigungen (und, in einzelnen Punkten, Berichtigungen und Erweiterungen) der von Fechner aufgestellten Sätze; aber sie haben vor diesen den wesentlichen Vorzug, daß sie nicht aus verwickelten Erscheinungen durch Rechnung abgeleitet, sondern unmittelbar beobachtet sind, frei von den störenden Einflüssen der Polarisation.

Woher der fast überall directe Widerspruch zwischen Hrn. De la Rive und mir, vermag ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben <sup>1)</sup>. In dem von mir angewand-

- 1) Vielleicht, daß er aus der verschiedenen Art, die Erwärmung zu beobachten, entsprungen ist. Hr. De la Rive bedient sich dazu entweder eines Bréguet'schen Metallthermometers oder eines gerade ausgespannten Platindrahts, welcher einen hebel förmigen Zeiger bewegen kann, und, wie die Feder des Thermometers, einen Theil der Kette ausmacht (Ann. Bd. XXXX S. 379). Abgesehen von der schon von Lenz (Ann. Bd. XXXXVIII S. 388) bezeichneten Möglichkeit einer Fehlweisung des ersten Instruments, als Folge davon, daß der Strom die drei Metalle der Feder ungleich erwärmt, herrscht zwischen beiden Methoden und dem Gebrauch des Luftthermometers noch ein wesentlicher Unterschied, der vielleicht nicht ohne Einfluß auf die Resultate ist. Bei den ersteren wird nämlich von der dem Leiter zugeführten Wärme derjenige Antheil beobachtet, *welchen er behält*, bei dem letzteren dagegen der, *welchen er verliert*. Bei höheren Temperaturen ist der letztere Antheil offenbar größer als der erstere, und daher steigen wohl, wenn die Erwärmung einen gewissen Punkt erreicht hat, die metallenen Instrumente im Allgemeinen weniger als das Luftthermometer. Freilich behält auch das Luftthermometer nicht alle ihm von dem eingeschlossenen Platindraht zugeführte Wärme, und wenn man es eine zu lange Zeit dem Strome aussetzt, kommt es auf einen stationären (oder genauer, wegen der periodischen Stärke des Stromes, oscillatorischen) Stand, indem es dann eben so viel Wärme verliert als empfängt. Bei den von mir gemachten Beobachtungen war aber die Dauer des Stroms stets so

ten Verfahren kann ich keine Fehlerquelle erblicken, und was die Beobachtungen selbst betrifft, so bin ich gewiss, mich nicht geirrt zu haben, wenn ich mich auch nicht auf das Urtheil kompetenter Augenzengen berufen könnte. Wer dennoch an ihrer Richtigkeit Zweifel hegen sollte, den kann ich nur auffordern, dieselben in der beschriebenen Weise zu wiederholen.

Ich habe übrigens bei dieser Untersuchung blofs die Absicht gehabt, den Uebergangswiderstand als Thatsache festzustellen. Woraus er entstehe, und wie er mit der Polarisation zusammenhänge — diese Fragen mögen für jetzt unerörtert bleiben. Eben so lasse ich es hier unentschieden, ob und in wie weit der Uebergangswiderstand durch gleichzeitige Polarisation abgeändert werde,

gewählt, dafs das Instrument noch sehr weit von diesem stationären Stand entfernt blieb, und einen raschen Gang zum Steigen behielt.

Um künftigen Erörterungen zuvorzukommen, möge hier noch eine Schlussbemerkung verstattet seyn. Vor einigen Monaten habe ich Gelegenheit gehabt Hrn. De la Rive die Hauptresultate meiner Untersuchung brieflich mitzutheilen. Ich bin indess nicht so glücklich gewesen, dieselben anerkannt zu sehen. Nach wie vor besteht Hr. De la Rive auf der Richtigkeit seiner Beobachtungen, und führt als Bedingnisse zum Gelingen derselben an: 1) dafs der Strom sehr stark sey, und 2) dafs an der Oberfläche des Zwischenmetalls keine Bläschen haften. Darauf kann ich nur erwidern, dafs sich mir, zur Wahrnehmung des Uebergangswiderstands, gar keine besonderen Umstände oder Kunstgriffe als nothwendig erwiesen haben. Ich habe ihn bei schwachen und bei starken Strömen mit gleicher Deutlichkeit beobachtet, es mochten Bläschen an der Zwischenplatte haften oder nicht. An Platinplatten, die keine Spur von Bläschen sehen liefsen, war er sehr bedeutend; bei Eisen in Schwefelsäure, einem Fall, wo das Metall ganz mit Bläschen bekleidet ist, war er dagegen sehr gering, wiewohl er vermuthlich ohne diese Bläschen noch geringer gewesen wäre. Selbst wenn der Uebergangswiderstand bei sehr grosser Stromstärke verschwände, würde daraus doch kein Beweis gegen das Daseyn desselben zu entnehmen seyn. Ein sehr dicker Draht, von einem sehr schwachen Strom durchlaufen, zeigt keine nachweisbare Temperatur-Erhöhung. Wer möchte aber darum wohl die thermische Wirkung der elektrischen Ströme bestreiten wollen? —

wiewohl dieß zu wissen für die richtige Uebertragung der oben genannten Resultate auf die Vorgänge in der Volta'schen Säule nothwendig ist. Nur eine Bemerkung will ich mir noch erlauben, die nämlich, daß falls es gegründet ist, daß die Polarisation in einem geraden Verhältniß zur Stromstärke steht, damit ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen ihr und dem Uebergangswiderstand gegeben seyn würde.

---

X. *Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität:  
von Michael Faraday.*

(Schluß von S. 177.)

---

1853) Ich schritt nun zum Gebrauche einer ganz anderen Flüssigkeit, nämlich *Kalilösung*, die schon von De la Rive mit Eisen und Platin angewandt wurde, und im concentrirten Zustande so gut leitet, daß selbst ein Thermostrom durchgeht (1819), mithin vollkommen hinreicht einen Contactstrom nachzuweisen, wenn ein solcher existirt.

1854) Dennoch, wenn eine starke Lösung dieser Substanz mit Silber und Platin (Körpern, die bei Verknüpfung mit Salpetersäure oder Salzsäure hinreichend von einander abweichen) wie in den früheren Fällen angeordnet wurde, entstand nur ein sehr schwacher Strom, so daß die Galvanometernadel fast auf Null verblieb. Der Contact dieser Metalle schien also keinen merklichen Strom zu erzeugen, und zwar deshalb, wie ich fest überzeugt bin, weil in solchem Contact keine elektromotorische Kraft existirt. Wurde der Contact gegen eine sehr schwache chemische Wirkung vertauscht, namentlich gegen die, welche aus der Einschaltung eines mit

verdünnter Salpetersäure (1831) benetzten Stückchens Papier hervorging, so entstand ein Strom. So erzeugte denn auch hier eine kleine chemische Action, ohne Contact, einen Strom, während ohne chemische Action mit Metall-Contact keiner entstand.

1855) Eisen oder Nickel, in dieser starken Kalilösung mit Platin verbunden, war positiv. Der entstandene Strom nahm aber schnell ab, und nach einer Stunde war er sehr schwach. Nach Aufhebung des Metallcontacts bei  $x$  (Fig. 4 Taf. III) und Anbringung einer schwachen chemischen Action daselbst, z. B. mittelst verdünnter Salpetersäure, kam ein von der letzteren erzeugter Strom zum Vorschein. Die Fälle sind also den zuvor erwähnten (1849 etc.) analog, und zeigen wie wenig der Contact für sich vermag, da die vereinte Wirkung des Contacts zwischen Eisen und Platin, und der chemischen Action zwischen Kali und Eisen sehr klein war im Vergleich zu der dagegensetzten chemischen Action der verdünnten Salpetersäure.

1856) Statt der starken Kalilösung wurde eine weit schwächere angewandt, bestehend aus 1 Vol. der starken und 6 Vol. Wasser; allein das Resultat mit Silber und Platin war dasselbe. So lange der blofse Contact vorhanden war, entstand kein Strom, so wie aber an seine Stelle eine kleine chemische Action gesetzt wurde (1831), wurde unmittelbar ein Strom erzeugt.

1857) Eisen und Nickel mit Platin in der schwachen Lösung, brachten ähnliche Resultate hervor, angenommen, dafs der positive Zustand dieser Metalle etwas bleibender war als in der starken Lösung. Doch war er aufser allem Verhältnifs klein gegen den, welchen man nach den Contact-Theorie hätte erwarten sollen.

1858) So ergaben sich demnach die Contacte von Metallen und anderen gut leitenden starren Körpern höchst



unwirksam in Hervorbringung eines Stroms, es mochte Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, wässrige salpetrige Säure, Salpetersäure oder ein Gemisch von diesen Säuren der dritte oder flüssige Körper in der Kette seyn. Alle beim Schwefelkalium (1833) angeführten Argumente rücksichtlich der Unwirksamkeit der Contacte von Körpern, die zwischen den beiden hauptsächlich starren Substanzen eingeschaltet wurden, finden überdies ihre Anwendung hier beim Kali, wie sie es auch thun in jedem Fall einer leitenden Kette, wo die eingeschaltete Flüssigkeit ohne chemische Action ist und kein Strom erzeugt wird. Liefse sich ein Fall aufweisen, in welchem die eingeschaltete Flüssigkeit, bei hinlänglich guter Leitung, ohne Wirkung ist, und doch ein Strom erzeugt wird, dann in der That würde die Contacttheorie einen Beweis zu ihrem Gunsten erlangen, welcher, so weit ich einzusehen vermag, nicht widerlegt werden könnte. Ich habe ängstlich nach einem solchen Falle gesucht, aber keinen finden gekonnt (1798).

---

1859) Das Argument ist nun in dem geeigneten Zustand zur Wiederaufnahme des zuvor erwähnten (1835. 1844) wichtigen Punkts, welcher, wenn er mit Wahrheit von einem Vertheidiger der Contacttheorie vorgebracht werden könnte, die Kraft der obigen experimentellen Resultate völlig vernichten würde, obwohl er diese Theorie nicht in den Stand setzt, einen Grund für die Thätigkeit der Säule und die Existenz eines Stroms in derselben anzugeben; — welcher aber, wenn er falsch ist, die Contacttheorie ganz wehrlos und unbegründet lassen würde.

1860) Ein Anhänger der Contacttheorie kann sagen, dafs die verschiedenen leitenden Substanzen, die in vorstehenden Versuchen angewandt wurden, den Metallen gleich seyen, d. h. dafs sie an ihren Berührungs-

punkten mit den Metallen und andern zur Schließung der Kette angewandten starren Leitern eine elektromotorische Kraft entwickeln, daß diese aber an jeder Contactstelle eine so abgemessene (*consistent*) Stärke habe, daß die Summe der Kräfte in einer geschlossenen Kette Null sey (1809). Die Wirkungen der Contacte seyen elektromotorische Spannungswirkungen (*tense electromotive actions*), allein aufgewogene, und so könne kein Strom entstehen. Allein wo ist eine Erfahrung zur Stütze dieser Behauptung? Wo sind die gemessenen elektromotorischen Resultate, die dieß beweisen (1808)? Ich glaube, es giebt keine.

1861) Die Contacttheorie nimmt an, daß der bloße Contact von verschiedenartigen Substanzen elektromotorische Kräfte entwickle, und überdies, daß zwischen Metallen und flüssigen Leitern ein Unterschied bestehe (1810), ohne welche Annahme die Theorie den Strom in der Volta'schen Säule nicht erklären kann; denn während vorausgesetzt wird, daß in einer ganz metallischen Kette die Contacteffecte immer vollständig aufgewogen werden, wird auch angenommen, daß die Contacteffecte der Elektrolyte oder eingeschalteten Flüssigkeiten mit den Metallen sich nicht aufheben, sondern so entfernt von jeder Art von Gleichgewicht bleiben, daß kräftige Ströme, selbst die kräftigsten einer Volta'schen Säule entstehen können. Wenn dem so ist, warum macht aber denn die Schwefelkaliumlösung eine Ausnahme? Sie hat keine Aehnlichkeit mit Metallen; sie scheint nicht ohne Zersetzung zu leiten; sie ist ein vortrefflicher Elektrolyt, und in gewissen Fällen (1880) ein vortrefflicher *erregender* Elektrolyt, welcher, wenn er chemisch wirkt, die kräftigsten Ströme erzeugt; in allen diesen Punkten ist sie den Metallen ganz unähnlich, und in ihrer Wirkung ähnlich den sauren oder salzigen Leitern, die man gewöhnlich anwendet. Wie kann man denn, ohne einen einzigen directen Versuch, und bloß um die Gründe der

Gegner zu vereiteln, sich die Voraussetzung erlauben, daß sie ihren Platz unter den Elektrolyten verlasse und mit den Metallen in eine Klasse komme; und zwar in einem Punkte, der, selbst bei diesen, eine reine Annahme ist (1809).

1862) Es ist aber nicht allein das Schwefelkalium, dem man dieses Vorrecht einräumen müßte; es müßte auch ausgedehnt werden auf die salpetrige Säure (1843. 1847), auf die Salpetersäure (1849 etc.) und selbst auf Kalilösung (1854); alle diese gehören zur Klasse der Elektrolyte, und zeigen doch keine Ströme in Ketten, wo sie nicht chemisch wirken. Dieselbe Ausnahme muß ferner für *schwache Lösungen* von Schwefelkalium (1842) und Aetzkali (1856) gemacht werden; denn sie zeigen gleiche Erscheinungen wie die stärkeren Lösungen. Und wenn die Contacttheoristen sie für diese schwache Lösungen in Anspruch nehmen, wie wollen sie es denn mit der schwachen Salpetersäure machen, welche der starken in ihrer Wirkung auf Eisen nicht ähnlich ist (1977) sondern einen kraftvollen Strom erzeugt.

1863) Der Anhänger der chemischen Theorie wird von keiner dieser Schwierigkeiten behelligt; denn erstlich prüft er durch einen einfachen directen Versuch, ob eine der beiden gegebenen Substanzen in der Kette chemisch auf einander wirke. Ist es der Fall, so erwartet er einen entsprechenden Strom zu finden, im entgegengesetzten Fall findet er keinen Strom, obwohl die Kette ein guter Leiter ist, und er sorgfältig darnach sieht (1829).

1864) Ferner! nimmt er den Fall mit Eisen, Platin und Schwefelkaliumlösung, so ist kein Strom da; ersetzt er aber das Eisen durch Zink, so findet er einen kräftigen Strom. Statt des Zinks könnte ich Kupfer, Silber, Zinn, Cadmium, Wismuth, Blei und andere Metalle nehmen; allein ich nehme Zink, weil es von dem Schwefelkalium gelöst wird, und so den Fall in einem sehr

einfachen Zustande läßt; die Thatsache ist indess bei jedem andern Metalle eben so entschieden. Wenn nun die Contacttheorie richtig wäre, wenn Eisen, Platin und Schwefelkalium Contacte gäben, die hinsichtlich der elektromotorischen Kraft, im vollkommenen Gleichgewicht ständen, warum zerstört der Austausch des Eisens gegen Zink das Gleichgewicht? Der Tausch eines Metalls gegen ein anderes in einer metallischen Kette bewirkt keine Veränderung dieser Art; und dasselbe gilt von der großen Zahl der Körper, welche, als starre Leiter, zur Bildung von leitenden (aber chemisch unwirksamen) Ketten (1867 etc.) benutzt werden können. Wenn die Schwefelkaliumlösung zufolge ihrer Wirkung bei den angeführten Versuchen (1825 etc.) den Metallen beizuzählen ist, wie kommt es denn, daß sie, combinirt mit Zink, Kupfer, Silber u. s. w. (1882. 1885 etc.), den Metallen ganz unähnlich wirkt und mit gleicher Kraft wie die *besten* der anderen Klasse.

1865) Diese Schwierigkeit nöthigt, meiner Meinung nach, die Contacttheoristen zu einer neuen Annahme, zu der, daß diese Flüssigkeit zuweilen wie das beste Metall oder der beste Leiter erster Klasse wirke, zuweilen aber wie der beste Elektrolyt oder beste Leiter zweiter Klasse. Das würde aber sicherlich eine sehr lockere Art des Philosophirens in einer Erfahrungswissenschaft seyn (1889); und überdies ist es höchst ungünstig für eine solche Annahme, daß diese zweite Bedingung oder Beziehung derselben sich niemals von selbst einstellt, so daß sie uns einen reinen Fall eines Stroms aus bloßem Contact liefert; er tritt niemals auf *ohne* jene chemische Action, auf welche die Chemisten so einfach jeden alsdann entstehenden Strom zurückführen.

1866) Ich brauche wohl nicht zu sagen, daß dasselbe Argument auf die Fälle, wo salpetrige Säure, Salpetersäure und Kalilösung benutzt werden, mit gleicher

Kraft anwendbar ist, und durch die Resultate derselben mit gleicher Stärke unterstützt wird (1843. 1849. 1853).

1867) Obwohl es für ganz unnöthig gehalten werden mag, bildete ich doch aus drei, sämmtlich leitenden Substanzen und dem eingeschlossenen Galvanometer viele Ketten, in der Hoffnung eine zu finden, die ohne chemische Action einen Strom gebe, und so eine elektromotorische Contactkraft feststelle. Die Anzahl und Verschiedenartigkeit dieser Versuche, bei denen Metalle, Graphit, Sulfurete, Oxyde, alles Leiter selbst für einen Thermostrom, auf unterschiedliche Weise combinirt wurden, wird aus folgender Uebersicht erhellen.

- |                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| 1) Platin            | 8) Kupferglanz              |
| 2) Eisen             | 9) Eisenkies                |
| 3) Zink              | 10) Kupferkies              |
| 4) Kupfer            | 11) Bleiglanz               |
| 5) Graphit           | 12) Schwefelkupfer, künstl. |
| 6) Hammerschlag      | 13) Schwefeleisen, künstl.  |
| 7) Graubraunsteinerz | 14) Schwefelwismuth.        |

1 und 2 mit 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

1 - 3 - 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

1 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

3 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

4 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

4 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

4 - 7 - 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

4 - 8 - 9, 10, 11, 12, 13, 14

4 - 9 - 10, 11, 12, 13, 14

4 - 10 - 11, 12, 13, 14

4 - 11 - 12, 13, 14

4 - 12 - 13, 14

4 - 13 - 14

1 - 4 - 12.

1868) Marianini giebt nach Versuchen an, Kupfer sey positiv gegen Schwefelkupfer <sup>1)</sup>); nach demselben Physiker ist, übereinstimmend mit den Voltaisten, Schwefelkupfer positiv gegen Eisen (1878) und Eisen positiv gegen Kupfer. Diese drei Körper müßten daher eine sehr kräftige Kette geben; allein, was für Schwefelkupfer ich auch gebrauchen mochte, so erhielt ich doch von einer solchen Combination nicht die geringste Wirkung.

1869) Da Bleihyperoxyd ein Körper ist, der in Schwefelkaliumlösung und überhaupt in jeder Kette, wo er seinen Sauerstoff abgeben kann, einen kraftvollen Strom liefert, so glaubte ich erwarten zu dürfen, daß er durch seinen Contact mit Metallen einen Strom hervorbringen werde, wenn überhaupt Contact es könne. Ein Theil des nach (1822) bereiteten wurde wohl getrocknet, was hiebei durchaus wesentlich ist, und zu folgenden Combinationen verwandt:

Platin, Zink, Bleihyperoxyd

Platin, Blei, Bleihyperoxyd

Platin, Kadmium, Bleihyperoxyd

Platin, Eisen, Bleihyperoxyd.

Sobald nur Temperaturunterschiede ausgeschlossen waren, gab von allen diesen Combinationen keine die geringste Anzeige von einem Strom; wiewohl, sie alle was Leitungsfähigkeit betraf, vollkommen den Zweck entsprachen, d. h. selbst den sehr schwachen Thermostrom zu leiten vermochten.

---

1870) In der Contacttheorie sind es daher nicht allein die Metalle, von denen angenommen werden muß, daß ihre Contactkräfte in jeder aus ihnen gebildeten Kette sich bei völliger Vernichtung aufheben (1809), sondern alle starren leitfähigen Körper, Kohle, Oxyde, Sulfurete müssen in dieselbe Kategorie gestellt werden. Das-

1) *Memoria della Società in Modena* 1837, XXI p. 224.

selbe gilt von allen schon genannten Elektrolyten, Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, salpetrige Säure, Salpetersäure, für alle Fälle, wo sie nicht chemisch wirken. In der That *alle Leiter*, welche in der Kette nicht chemisch wirken, müssen nach der Contacttheorie als in diesem Zustand angesehen werden, bis einmal ein Volta'scher Strom ohne chemische Action hervorgebracht wird (1858).

1871) Selbst wenn man dann zugiebt, es beweisen die von Volta und seinen Nachfolgern mit dem Elektrometer erhaltenen Resultate, daß der bloße Contact eine elektromotorische Kraft habe und einen solchen Effect hervorbringen könne, so zeigen doch sicherlich alle Versuche mit bloßem Contact allein, daß die elektromotorischen Kräfte in einer Kette immer aufgewogen sind. Wie könnten sonst die oben genannten, so höchst verschiedenartigen Substanzen in dieser Beziehung übereinstimmen? es sey denn in der That, alle stimmten darin überein, daß sie durchaus keine solche Kraft besitzen. Wenn dem aber so ist, wo ist die Quelle der Kraft, welche, zufolge der Contacttheorie, den Strom in der Volta'schen Säule erklären soll. Wenn sie nicht aufgewogen sind, wo ist ein genügender Fall, daß Contact für sich einen Strom erzeuge? Oder wo sind die numerischen Data, welche die Möglichkeit eines solchen Falls erweisen (1808. 1868)? Die Contact-Physiker sind verpflichtet hervorzubringen nicht einen Fall, wo der Strom unendlich klein ist, denn ein solcher kann den Strom der Volta'schen Säule nicht erklären und fällt immer innerhalb des streitigen Gebietes, welches De la Rive so gut vertheidigt hat, — sondern einen Fall (*a case and data*) von solcher Deutlichkeit und Wichtigkeit, daß er werth sey, den vielen von den Chemisten hervorgebrachten Fällen gegenüber gestellt zu werden (1892); denn ohne ihn scheint mir die Contacttheorie, auf die Säule angewandt, *keinen Halt (support)* zu haben, und da sie elektromotorische Contactkraft selbst *mit* dem Zu-

stand der Aufwucht (*balanced condition*) behauptet, fast ohne Grund (*foundation*) zu seyn.

1872) Um diese und ähnliche Schlüsse zu vermeiden, muß die Contacttheorie sich in der sonderbarsten und unregelmäßigsten Weise schmiegen und biegen. So muß angenommen werden, der Contact der Schwefelkaliumlösung mit Eisen sey aufgewogen durch die vereinte Kraft ihres Contacts mit Platin und des Contacts von Eisen und Platin mit einander; allein beim Vertausche des Eisens gegen Blei wird der Contact des Sulfurets mit dem letzteren Metall nicht mehr durch die beiden anderen Contacte aufgewogen, sondern hat plötzlich seine Relation verändert. Nach wenigen Secunden, wenn sich durch die chemische Action ein Häutchen von Sulphuret gebildet hat, hört der Strom auf, wiewohl die Kette ein guter Leiter ist (1885), und nun muß angenommen werden, daß die Lösung ihre erste Relation zu den Metallen und zu dem Schwefelblei wieder erlangt, und einen Gleichgewichtszustand der Contacte in der Kette hervor gebracht habe.

1873) So muß auch bei dieser Schwefellösung und bei Kalilösung zufolge der Theorie angenommen werden, daß Verdünnung *keine* Veränderung in dem Charakter der Contactkraft hervorbringe; dagegen bei der Salpetersäure eine starke Veränderung dieser Art (1977). Von den Säuren und Alkalien (wie Aetzkali), in Fällen, wo sie, wie mit Zink und Platin, Ströme hervorbringen, muß angenommen werden, daß sie ein Uebergewicht der Kraft nach gleicher Seite hervorbringen, obwohl man von diesen Körpern, wegen ihrer so verschiedenen Natur, erwarten sollte, sie gäben entgegengesetzte Ströme.

1874) Für jeden besonderen Fall eines Stromes sind die Anwälte der Contacttheorie genöthigt, Kräfte von entsprechender Stärke mit den erhaltenen Resultaten an den Contactpunkten anzunehmen, und die Theorie dar-



nach zu modeln (1956. 1992. 2006. 2014. 2063), da sie keine allgemeine Beziehung für die angewandten Säuren oder Alkalien oder andere elektrolytischen Lösungen besitzt. Das Resultat läuft demnach darauf hinaus: die Theorie kann in Betreff der Resultate nichts voraussagen; sie wird von keinem Fall eines ohne chemische Action erzeugten Stroms unterstützt, und bei denen mit chemischer Action schmiegt sie sich den Thatfachen an, genau entsprechend den Variationen, welche die rein chemische Kraft erfahrungsmäßig nachweist.

1875) Wie einfach dagegen werden die zahlreichen experimentellen Resultate von der chemischen Theorie aufgefaßt, umschlossen, combinirt und selbst vorausgesagt! Wo ein Strom ist, ist auch chemische Action; wenn diese aufhört, verschwindet auch jener (1882. 1885. 1894); die Action findet nach Umständen entweder an der Anode oder der Kathode statt (2039. 2041); und die Richtung des Stromes ist unveränderlich verknüpft mit der Richtung, in welcher die thätigen chemischen Kräfte die Anionen und Kationen zwingen umherzukreisen (962. 2052).

1876) Zieht man nun neben diesen Umständen noch in Betracht, daß die vielen Ketten ohne chemische Action (1825 etc.) keinen Strom erzeugen, daß die mit chemischer Action fast immer einen Strom hervorbringen; daß es hunderte giebt, in welchen die chemische Action ohne Contact einen Strom hervorbringt (2017 etc.); daß eben so viele mit Contact aber ohne chemische Action als unwirksam bekannt sind (1867); — wie kann man da dem Schlusse widerstehen, daß die Thätigkeit (*powers*) der Volta'schen Batterie in der Ausübung chemischer Kraft (*force*) begründet sey?

### III. Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung.

1877) Im J. 1812 zeigte Davy durch einen Versuch, daß von zwei verschiedenen Metallen, Kupfer und Eisen, das mit der stärksten Anziehung für Sauerstoff begabte positiv in oxydirenden Lösungen sey, das mit der stärksten Anziehung für Schwefel positiv in geschwefelten Lösungen <sup>1)</sup>. Im Jahr 1827 beschrieb De la Rive mehre solcher, durch den Gebrauch verschiedener Lösungen bewirkter Umkehrungen des Zustandes zweier Metalle, und schloß aus ihnen, daß der bloße Contact nicht die Ursache ihrer respectiven Zustände seyn könne, sondern daß die chemische Action der Flüssigkeit diese hervorrufe <sup>2)</sup>.

1878) In einem früheren Aufsatz führte ich Sir Humphry Davy's Versuche an (943), und gab sein Resultat als einen Beweis, daß der Contact des Eisens und Kupfers nicht den Strom erzeugt haben könne; weil, wenn statt der geschwefelten Lösung eine verdünnte Säure angewandt werde, der Strom die umgekehrte Richtung habe und doch der Contact derselbe bleibe. Marianini fügt hinzu <sup>3)</sup>, daß Kupfer denselben Effect hervorbringe mit Zinn, Blei und selbst mit Zink, daß auch Silber eben so wirke als Kupfer. Beim Kupfer erklärt er die Sache durch die Beziehung des Eisens zu dem auf dem Kupfer gebildeten Körper, der nach Volta positiv ist gegen das erstere <sup>4)</sup>. Nach seinem eigenen Versuch war diese Substanz in derselben Lösung negativ gegen Eisen <sup>5)</sup>.

1879) Ich beabsichtige jetzt die Klasse von Fällen, wo eine Schwefelkaliumlösung die Flüssigkeit in der Kette ist, wieder aufzunehmen; denn ich glaube, sie geben die

1) *Elements of chemical philosophy* p. 148.

2) *Ann. de chimie*, 1828, XXXVII p. 231 — 237; XXXIX p. 299.

3) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1837, XXI p. 224.

4) *Ibid.* p. 219.

5) *Ibid.* p. 224.

stärksten Beweise, daß der Strom in der Volta'schen Batterie nicht durch Contact erzeugt werden kann, sondern gänzlich von chemischer Action herrührt.

1880) Schwefelkaliumlösung (1812) ist ein höchst vortrefflicher Leiter der Elektrizität (1814). Als sie zwischen Platin-Elektroden der zersetzenden Kraft einer kleinen Volta'schen Batterie unterworfen ward, gab sie an der Anode mit Leichtigkeit Schwefel und an der Kathode ein wenig Gas, das vermuthlich Wasserstoffgas war. Wenn sie mit Platinflächen zu einer Ritter'schen Ladungssäule angeordnet, und nur auf einige Secunden ein schwacher primärer Strom durchgeleitet wurde, lieferte diese secundäre Batterie einen Gegenstrom, so daß sie, in Uebereinstimmung mit der elektrolytischen Leitung (923. 1343) wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung leitet, oder, ihre elektrolytische Intensität (966. 983), wenn sie überhaupt eine hat, sehr schwach seyn muß. Ihre erregende Wirkung (mit der chemischen Theorie gesprochen) besteht darin, daß sie entweder an solche Metalle oder andere Körper, auf die sie einwirken kann, ein Anion (Schwefel) abgiebt, oder in einigen Fällen, wie bei den Hyperoxyden von Blei und Mangan, beim Eisenoxydul (2046) dem berührenden Körper ein Anion entzieht, demgemäß der erzeugte Strom die eine oder die andere Richtung hat. Ihre chemischen Verwandtschaften sind so groß, daß in vielen Fällen ihr Anion zu demjenigen der beiden Metalle geht, welches, bei Anwendung der gewöhnlich erregenden Elektrolyten unangetastet bleibt. So wird dann eine schöne Umkehrung der Beziehung zu den Metallen erhalten; wenn z. B. Kupfer und Nickel gebraucht werden, geht das Anion zum Kupfer; bei Anwendung der gewöhnlichen elektrolytischen Flüssigkeiten geht dagegen das Anion zu dem Nickel. Vermöge ihrer vortrefflichen Leitungsfähigkeit sind die Ströme sehr stark; und, wie man sich erinnern muß, hängt die Stärke der erfolgenden Ströme,

wie sie von dem Galvanometer angezeigt wird, zugleich ab von der Energie (nicht von der bloßen Quantität) der in's Spiel gesetzten erregenden Action und der Leitungsfähigkeit der Kette, welche der Strom zu durchlaufen hat. Für die gegenwärtige Untersuchung wird der Werth dieses erregenden Elektrolyts durch den Umstand erhöht, daß er durch seine Wirkung auf die Metalle Verbindungen bildet, von denen einige unlöslich, andere löslich sind, und daß von den unlöslichen einige vortrefflich leiten, andere durchaus gar nicht.

1881) Die zu beschreibenden Versuche wurden im Allgemeinen folgendermaßen angestellt. Drähte von Platin, Gold, Palladium, Eisen, Blei, Zinn und anderen dehnbaren Metallen, etwa 0,05 Zoll dick und 6 Zoll lang, wurden zubereitet. Zwei derselben wurden mit den Enden der Galvanometerdrähte verknüpft und dann in demselben Augenblick in die Schwefelkaliumlösung getaucht, darin unbewegt gehalten (1919), und nun die Wirkungen beobachtet. Jedesmal wurden die Drähte mit frischem feinem Sandpapier und einem sauberen Tuch gereinigt, zuweilen auch mit einem Glasstab gerieben, um ihnen eine glatte Oberfläche zu geben. Auch wurde vorsichtig jeder Temperaturunterschied an den Verbindungsstellen der Drähte mit den Galvanometerdrähten vermieden.

1882) *Zinn und Platin.* — Wenn Zinn mit Platin, Gold, oder, ich kann wohl sagen, mit irgend einem anderen, in der Schwefelkaliumlösung unthätigen Metall verknüpft ward, entstand ein starker Strom, wobei das Zinn durch die Lösung hin positiv gegen Platin war, oder, mit anderen Worten, der Strom vom Zinn durch die Lösung zum Platin ging. In sehr kurzer Zeit nahm dieser Strom stark ab, und innerhalb zehn Minuten kam die Nadel fast auf Null. Beim Versuche den Thermostrom von Antimon-Wismuth (1825) durch die Kette zu leiten, fand sich, daß derselbe nicht durchgehen konnte,  
in-

indem die Kette ihr Leitungsvermögen verloren hatte. Diefs war die Folge davon, dafs das Zinn sich mit einem Ueberzuge seines unlöslichen nicht leitenden Sulfurets bekleidet hatte; das Nichtleitungsvermögen dieses Körpers geht nicht blofs aus diesem, sondern auch aus dem früheren Versuch hervor (1821).

1883) Marianini hält es für möglich, dafs (wenigstens beim Kupfer (1878), und, wie ich glaube, in allen ähnlichen Fällen, denn sicherlich werden sie unter Einem Gesetze stehen), der Strom aus der Contactkraft des gebildeten Sulphurets entspringe. Allein diese Auslegung ist hier gänzlich ausgeschlossen, denn wie kann ein *nichtleitender* Körper einen Strom erzeugen, sey es durch Contact oder sonst wie? Niemals hat man einen solchen Fall nachgewiesen, noch liegt es in der Natur der Dinge. Es kann also nicht der Contact des Sulfurets seyn, was hier den Strom hervorruft; und wenn in diesem Falle nicht, warum in irgend einem? denn hier geschieht nichts, was nicht in jedem anderen Fall eines durch denselben erregenden Elektrolyt erzeugten Stromes geschieht.

1884) Welch schönen Beweis giebt andererseits das Resultat für die Bestätigung der chemischen Theorie! Zinn kann aus dem Elektrolyte Schwefel zur Bildung eines Sulphuretes aufnehmen, und während es diefs thut und im Verhältnifs dazu, erregt es einen Strom; allein wenn das gebildete Sulphuret durch Bekleidung des Metalls die Flüssigkeit ausschließt und die fernere chemische Wirkung verhindert, hört auch der Strom auf. Es ist für diesen Zweck *nicht nöthig*, dafs es ein Nichtleiter sey; denn leitende Sulphurete verrichten denselben Dienst (1885. 1894) und bringen ungefähr dasselbe Resultat zuwege. Was kann nun klarer seyn, als dafs *während der Bildung* des Sulphurets ein Strom erregt wird, und dafs nach seiner Bildung der blofse Contact nichts zu dieser Wirkung vermag!

1885) *Blei*. — Diefs Metall giebt ein schönes Resultat in der Schwefelkaliumlösung. Als Blei mit Platin angewandt ward, war das erstere anfangs stark positiv; allein in wenigen Secunden nahm der Strom ab, und nach zwei Minuten stand die Galvanometernadel auf Null. Dennoch leitete die Kette einen schwachen Thermostrom außerordentlich gut; das Leitungsvermögen war also nicht verschwunden, wie beim Zinn, denn der Ueberzug von Schwefelblei ist ein Leiter (1820); detsungeachtet hemmt er die fernere chemische Wirkung, und damit hört auch der Strom auf.

1886) Blei und Gold bewirken dasselbe, auch Blei und Palladium; eben so Blei und Eisen, nur dafs die Umstände in Bezug auf die Neigung des letzteren Metalls, einen Strom aus dem Elektrolyt zu erzeugen, zu beachten und zu verhindern sind (1826. 2049). Blei und Nickel verhalten sich eben so. In allen diesen Fällen zeigte sich das Blei, nachdem es herausgenommen und abgewaschen worden, schön bekleidet mit einem glänzenden Häutchen von Schwefelblei.

1887) Beim Blei haben wir also ein *leitendes* Sulphuret, und doch ist hiebei, eben so wie beim *nichtleitenden* Schwefelzinn (1882), keine Anzeige, dafs der Contact einen Strom hervorrufen könne. Durch diesen *leitenden* Körper wird keine neue oder hinzutretende Action hervorgebracht; bei dem früheren nichtleitenden Product war kein Mangel an Action; beide sind in ihren Resultaten gleich, in der That wesentlich gleich hinsichtlich dessen, wovon wirklich ein Strom abhängt, nämlich hinsichtlich einer thätigen chemischen Kraft. Ein Stück Blei, *für sich* in die Schwefelkaliumlösung gebracht, bekleidet sich mit Schwefelblei, und dies beweist, dafs, selbst wenn kein Strom gebildet werden kann, eine (chemische) Kraft vorhanden ist, eine unter solchen Umständen thätige; und solch eine Kraft kann einen Strom von chemischer Kraft erzeugen, wenn der Vorrichtung die

Form eines geschlossenen Kreises gegeben ist. Die Kraft an dem Erregungsort zeigt sich sowohl durch Bildung von Schwefelblei als durch die Erzeugung eines Stroms. Im Verhältniß als die Bildung des einen abnimmt, wird auch die Erzeugung des anderen geschwächt, obwohl alle erzeugten Körper Leiter sind und der Contact verbleibt, um jede Wirkung auszuüben, deren er fähig ist.

1888) Vielleicht könnte man sagen, der Strom entstehe aus dem zu Anfange des Versuchs stattfindenden Contact zwischen der Schwefelkaliumlösung und dem Blei (oder Zinn), und die Wirkung höre auf, weil ein neuer Körper, Schwefelblei, in die Kette eingeführt sey und sich alsdann die verschiedenen Contacte in ihrer Kraft aufwiegen. Diefs würde auf die frühere, schon widersprochene Annahme (1861. 1865. 1872) zurückkommen, daß die Lösung den Metallen und ähnlichen Körpern beizuzählen sey, und so für *einige* dieser Körper, wie in diesem Fall für das gebildete Schwefelblei, eine Aufwucht der Contacteffecte entstehe, für *andere*, wie für das Blei selbst aber nicht, obwohl das Blei wie sein Sulfuret in eine Kategorie mit den Metallen (1809. 1870) gehöre.

1889) Die hohe Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, der Mangel aller experimentellen Beweise zur Stütze derselben, ist schon nachgewiesen worden; allein hier erheben sich noch einige Gründe gegen sie. Die Sachen werden vielleicht deutlicher durch ein Paar Figuren, in welchen die vorausgesetzten Contactkräfte, ohne Verletzung der Schlusfolgen, als vorhanden angenommen werden können. Es möge Fig. 6 Taf. III die elektromotorischen Kräfte einer Kette von Platin, Eisen und Schwefelkaliumlösung, oder von Platin, Nickel und derselben Lösung vorstellen, Fälle, in welchen die Kräfte, zufolge der Contacttheorie, aufgewogen sind (1860). Dann sey Fig. 7 die Kette aus Platin, Blei und Schwefelkaliumlösung, welche einen Strom erzeugt, und, wie ich annehmen will, von der Kraft  $= 11 \rightarrow$ . Diese Kette

kommt in wenigen Minuten zur Ruhe, d. h. der Strom hört auf, und Fig. 6 stelle, nach der Contacttheorie, diesen neuen Fall vor. Ist es nun wohl wahrscheinlich, daß durch die Dazwischenkunft des Schwefelbleis an der Berührstelle *c*, Fig. 7, und durch die Bildung von zwei Contacten *d* und *e*, Fig. 8, eine so ungeheure Aenderung in der Contactkraft als von 10 zu 21 hervorgebracht werden sollte? Die Einschaltung desselben Sulfurets bei *a* oder bei *b* (1834. 1840) vermag nichts der Art, denn die Summe der Kräfte der beiden neuen Contacte ist in diesem Falle genau gleich der Contactkraft, die sie ersetzen, wie daraus hervorgeht, daß eine solche Einschaltung nichts in den Wirkungen der Kette ändert (1867. 1840). Wenn daher die Einschaltung dieses Körpers bei *a* zwischen *Blei* und *Platin*, oder bei *b* zwischen *Schwefelkalium* und *Platin* (Fig. 7), keine Veränderung bewirkt: ist es denn wohl wahrscheinlich, daß seine Einschaltung zwischen *Blei* und *Schwefelkalium* bei *c* einen Unterschied vom doppelten Betrage der früheren Kraft oder überhaupt irgend einen Unterschied hervorbringen kann?

1890) Dem Schwefelblei vermöge seiner beiden Berührstellen eine solche Aenderung in der Summe der Kräfte beizulegen, heisst, glaube ich, so viel als sagen, daß es den schon für gewisse Flüssigkeiten vorausgesetzten Charakter besitze, nämlich in Ketten von guten Leitern zuweilen ein Gleichgewicht von Kräften hervorbringen, zuweilen aber nicht.

1891) Selbst die Metalle müssen sich in diesen Zwangszustand fügen; denn der Effect an einer Berührstelle muß, wenn überhaupt eine Action daselbst stattfindet, das Resultat der vereinten und wechselseitigen Actionen der in Contact stehenden Körper seyn. Wenn daher in der Kette Fig. 7 die Contactkräfte nicht aufgewogen werden, so geschieht es, wegen des Mangels der



vereinten Wirkung des Bleis und der Lösung bei  $c^1$ ). Wenn das Metall und die Flüssigkeit mit dem ihnen eigenen Charakter wirkten, wie es Eisen oder Nickel statt des Bleis thun würden, so würde die Kraft daselbst  $\approx 21$ , wogegen sie geringer ist oder zufolge der angenommenen Zahlen nur  $\approx 10$ . Da nun kein Grund vorhanden ist, warum das Blei das Uebergewicht über die Lösung haben sollte, weil das letztere, so gut als das erstere, wenn es unter guten Leitern in seiner gehörigen Lage ist, einen Gleichgewichtszustand geben kann; — wie kann dieß geschehen; es sey denn, das Blei besitze die seltsame Eigenschaft, bisweilen ein Gleichgewicht der Contacte zu geben und bisweilen nicht.

1892. Wenn dieß für Blei richtig ist, so muß es auch richtig seyn für alle Metalle, welche mit diesem geschwefelten Elektrolyt stromzeugende Ketten geben; und dieß würde einschließen: Wismuth, Kupfer, Antimon, Silber, Kadmium, Zink, Zinn etc. Bei anderen elektrolytischen Flüssigkeiten würden auch Eisen und Nickel eingeschlossen seyn, selbst Gold, Platin, Palladium, kurz alle Körper, die in irgend einer Weise thätige Volta'sche Ketten zu liefern im Stande sind. Ist es nun wohl möglich, daß dieß richtig sey, und daß man dennoch von dieser ausgedehnten Klasse von Körpern nicht eine einzige Combination hat darstellen können, die einen Strom ohne chemische Action zu geben vermag (1867)?

1893) Ich will mich fernerer Argumente enthalten, halte mich aber verpflichtet, einen Theil von der Masse der Thatsachen beizubringen, die mir alle dasselbe zu beweisen scheinen.

- 1) Meine Zahlen sind bloß angenommen, und wenn man andere wählt, mögen die Schlüsse auf den Contact  $b$  oder selbst auf den Contact  $a$  übergehen, doch das Endergebnis würde in beiden Fällen dasselbe seyn.

1894) *Wismuth*. — Verbunden mit Platin, Gold oder Palladium in Schwefelkaliumlösung, giebt dieses Metall wirksame Ketten, in denen es positiv ist. Noch vor einer halben Stunde hört der Strom auf; allein die Kette ist noch ein vortrefflicher Leiter von Thermoströmen. Mit Eisen oder Nickel giebt Wismuth dasselbe Endresultat, doch mit dem früheren Vorbehalt (1826). Auch mit Blei giebt es eine wirksame Kette, in der anfangs das Wismuth positiv ist; nach einer oder zwei Minuten hört der Strom auf; allein die Kette leitet dennoch den Thermoström gut.

1895) So wird demnach während der Bildung des Schwefelwismuths ein Strom erzeugt; wenn dieser Vorgang aufhört, hört auch der Strom auf, obwohl der Contact fort dauert und das Sulfuret ein guter Leiter ist. In dem Fall mit Wismuth und Blei geschieht die chemische Action an beiden Seiten; allein sie ist am Wismuth am stärksten, und demgemäß wird der Strom bedingt. Selbst in diesem Fall hat das Aufhören der chemischen Action das Verschwinden des Stroms zur Folge.

1896) In diesen Versuchen mit *Blei* und *Wismuth* habe ich deren Combinationen mit Platin, Gold, Palladium, Eisen und Nickel angeführt, weil ich glaube, endlich, daß alle Resultate die Abhängigkeit des Stroms von der chemischen Action erweisen, dann, daß der Ruhezustand der resultirenden oder endlich eintretenden Ketten zeigt, daß der Contact dieser Metalle in ihren respectiven Paaren *ohne Kraft* ist (1829), woraus dann wieder, was ich wohl nicht weiter zu beweisen brauche, die Wirkungslosigkeit aller der Contacte folgt, die durch Einschaltung anderer leitender Körper zwischen dieselben gebildet werden können (1833).

1897) *Kupfer*. — Verknüpft in Schwefelkaliumlösung mit Platin, Gold, Eisen oder irgend einem darin unthätigen Metall, giebt das Kupfer eine wirksame Kette, in welcher es gegen das andere Metall positiv ist. Die

Wirkung, obwohl abnehmend, kommt doch nicht ganz auf Null, und zwar aus einfachen Gründen; das gebildete Schwefelkupfer ist nämlich nicht compact, sondern porös, und haftet nicht am Kupfer, sondern fällt in Schuppen ab. Daraus entsteht eine beständige Erneuerung der chemischen Action zwischen dem Metall und dem Elektrolyt, und eine Fortdauer des Stroms. Wenn man nach einer Weile die Kupferplatte herausnimmt, abwäscht und trocknet, kann man einen Theil des Sulfurets in Schuppen abwischen und das Uebrige leicht mit dem Nagel absondern. Läßt man nun eine Kupferplatte in der Schwefelkaliumlösung stehen, so *dauert* die chemische Action *fort*, und die Schicht des Schwefelkupfers wird immer dicker und dicker.

1898) Wenn, wie Marianini gezeigt hat <sup>1)</sup>, eine Kupferplatte, welche in Schwefelkaliumlösung getaucht worden, herausgenommen wird, ehe der Ueberzug so dick ist, daß er vom Metall abblättert, wenn man sie alsdann abwäscht, trocknet, und, verknüpft mit Platin oder Eisen, wieder in die Lösung stellt, so ist es anfangs neutral, oder auch, wie es oft geschieht, negativ (1827. 1838) gegen das andere Metall; ein Resultat, ganz im Widerspruch mit der Idee, daß das bloße Daseyn des Sulfurets auf dem Metall den früheren kraftvollen Strom und den positiven Zustand des Kupfers erzeugt habe (1897. 1878). Ein fernerer Beweis, daß es nicht das bloße *Daseyn*, sondern die *Bildung* des Sulfurets ist, was den Strom erzeugt, liegt darin, daß wenn man die Platte so lange in der Lösung läßt, daß diese den Ueberzug durchdringen und auf das darunter befindliche Metall einwirken kann, alsdann die Platte thätig wird und ein Strom entsteht.

1899) Ich bereitete Schwefelkupfer, indem ich einen dicken Kupferdraht in einer Florentiner Flasche oder in einem Tiegel in einem Ueberschuß von Schwefeldampf

1) *Memorie della Società Italiana in Modena* 1837, XXI p. 224.

erhitzte. Das so erhaltene Schwefelmetall ist ein guter Leiter und von vortrefflicher Form für diese Versuche; allein es ist nicht ohne Wirkung auf die Schwefelkaliumlösung, aus welcher es mehr Schwefel aufzunehmen vermag, und die Folge davon ist, daß es in einer solchen Lösung positiv ist gegen Platin oder Eisen. Wenn man ein solches Schwefelkupfer lange in der Lösung läßt, dann abwäscht und trocknet, so kommt es auf den Endzustand der Schwefelung entweder theilweise oder insgesamt; und dann ist es so unthätig, als zuvor das auf dem Kupfer gebildete Sulfuret (1898), d. h. wenn seine chemische Action erschöpft ist, hört es auf einen Strom zu erzeugen.

1900) *Natürliches graues Schwefelkupfer* verhält sich eben so gegen den Elektrolyt; es nimmt Schwefel von ihm auf und steigt auf eine höhere Schwefelungsstufe; und da es auch ein Leiter ist (1820), so erzeugt es einen Strom, dabei so lange positiv bleibend, als die Wirkung fortfährt.

1901) Wenn aber das Kupfer *vollständig geschwefelt* ist, hören alle diese Wirkungen auf, obwohl das Sulfuret ein Leiter ist, die Contacte verbleiben, und die Kette einen schwachen Thermostrom mit Leichtigkeit leitet. Diefes zeigt sich nicht nur durch die schon erwähnten Ruhezustände (1898), sondern auch durch die ausnehmende Unthätigkeit, welche, wie vorhin (1840) bemerkt, Platin und *dichter gelber Kupferkies* bei Verbindung in diesem Elektrolyte zeigen.

1902) *Antimon*. — Für sich in eine Schwefelkaliumlösung gebracht, wird es angegriffen und ein Schwefelantimon gebildet, welches nicht fest am Metall sitzt, sondern sich abwischen läßt. Wenn daher aus Antimon, Platin und Schwefelkaliumlösung eine Kette gebildet wird, so entsteht ein starker Strom, wobei das Antimon positiv ist. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände, unter denen die chemische

Theorie die Erscheinungen so leicht erklären kann, die Contacttheorie aber nicht. Das hiebei gebildete Sulfuret ist, im starren Zustande (402), ein Nichtleiter; kein Contact dieses Sulfurets kann daher den Strom erregen; in dieser Hinsicht verhält es sich wie Schwefelzinn (1882). Allein dieser Umstand hindert nicht das Auftreten eines chemischen Stroms; denn da das Sulfuret keine zusammenhängende, sondern eine poröse Kruste bildet, so hat der Elektrolyt Zutritt zu dem Metall, und die Wirkung geht vor sich.

1903) *Silber*. — Verbunden mit Platin, Eisen oder anderen in diesem Elektrolyt unthätigen Metallen ist das Silber stark positiv, und giebt einen kräftigen, andauernden Strom. Eine durch bloße Wirkung der Lösung mit Sulfuret überzogene Silberplatte zeigt demgemäß bei Untersuchung, daß die Kruste spröde und zerborsten ist, und sich freiwillig von dem Metall ablöst. In dieser Beziehung sind also Silber und Kupfer einander gleich, und folglich ist in beiden Fällen die Wirkung andauernd; allein darin sind sie verschieden, daß das Schwefelsilber ein Nichtleiter ist für diese schwachen Ströme (434), und in dieser Beziehung verhält sich das Silber wie das Antimon (1902).

1904) *Kadmium*. — Kadmium giebt mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkaliumlösung einen starken Strom, wobei es positiv ist. Bei verschiedenen Gelegenheiten hielt dieser Strom zwei oder drei Stunden und länger an, und wenn dann das Kadmium herausgenommen, abgewaschen und abgewischt wurde, zeigte das gebrauchte Handtuch, daß das Sulfuret leicht in Schuppen abliefs.

1905) Zuweilen hörte der Strom bald auf, und dann ergab sich, daß die Kette den Thermostrom nicht leitete (1813). In diesen Fällen zeigte die Untersuchung des Kadmiams, daß dieß Sulfuret sehr fest safs; besonders war dieß der Fall, wenn das Kadmium vor dem Ver-

such, nachdem es gereinigt worden, mit einem Glasstab geglättet war (1881). Hieraus erhellet, daß das Sulfuret dieses Metalls ein Nichtleiter ist, und daß der Contact desselben den Strom nicht in der von Marianini vorausgesetzten Weise erzeugt haben konnte (1883). Alle diese Resultate sind in voller Harmonie mit der chemischen Theorie und widersprechen der Contacttheorie.

1906) *Zink*. — Mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkalium giebt das Zink einen sehr kräftigen Strom, bei welchem es positiv gegen das andere Metall ist. Der Strom ist andauernd. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände des allgemeinen Experiments. Schwefelzink ist ein Nichtleiter (1821), wie die Sulfurete von Zinn, Kadmium und Antimon; allein es ist löslich in der Lösung des Schwefelkaliums, eine Eigenschaft, die sich leicht ermitteln läßt, wenn man einen Tropfen einer Zinklösung in die elektrolytische Lösung tröpfelt und anfangs unrührt; es wird dadurch Schwefelzink in Fülle gebildet, welches aber, wenn man das Ganze wohl durchrührt, wieder verschwindet. Diese Löslichkeit hat zur Folge, daß das Zink, nach Herausnahme aus der Lösung, sich ganz frei von einer Bekleidung mit Schwefelzink erweist. Hier haben wir also nach der chemischen Theorie einen sehr hinreichenden Grund, warum die Wirkung vor sich geht. Allein wie kann die Contacttheorie den Strom auf einen Contact des Sulfurets zurückführen, wenn dieses erstlich ein Nichtleiter ist, und zweitens im Moment seiner Bildung von der Lösung gelöst und fortgeführt wird?

1907) Alle Erscheinungen bei diesem bewundernswürdigen Elektrolyt (1880), sie mögen nun einen in ihm activen (1879) oder passiven (1825 etc.) Körper angehören, bestätigen also die chemische Theorie und widersprechen der Contacttheorie. Mit Zinn und Kadmium giebt dieser Elektrolyt einen undurchdringlichen nichtleitenden Körper, mit Blei und Wismuth einen un-

durchdringlichen leitenden, mit Antimon und Silber einen durchdringlichen nichtleitenden, mit Kupfer einen durchdringlichen leitenden, und mit Zink einen löslichen nichtleitenden Körper. Die chemische Action und der daraus entspringende Strom sind vollkommen allen diesen Variationen gemäß. Allein wollte man versuchen, sie nach der Contacttheorie zu erklären — und so weit ich einsehe, könnte dies nur geschehen, wenn man die Theorie noch mehr wände und drehte als zuvor (1861. 1865. 1872. 1874. 1889), wären specielle Voraussetzungen nöthig, und jede Erscheinung würde unter ihr ein besonderer Fall.

1908. *Lösung von Einfach-Schwefelkalium oder doppelt schwefelwasserstoffsaurem Kali.* — In einigen wenigen Fällen brauchte ich diese Flüssigkeit als Electrolyt. Die Resultate stimmen im Allgemeinen mit dem schon gegebenen; allein ich hielt es nicht für nöthig, sie ausführlich zu verfolgen. Die Lösung war dargestellt, indem ich Schwefelwasserstoffgas 24 Stunden lang durch eine Lösung von ätzendem Kali leitete.

1909) Eisen und Platin bildeten mit dieser Lösung eine Kette, in welcher das Eisen anfangs neutral war, dann allmählig neutral wurde und zuletzt den positiven Zustand erlangte. Die Lösung wirkte anfangs, wie die des gelben Sulfurets, reducirend auf das bekleidende Oxyd (2049), und dann, wie es schien, direct auf das Eisen, indem es das gebildete Sulfuret auflöste. Nickel war von Anfang an positiv gegen Platin, und blieb es auch, doch nur einen schwachen Strom gebend. Wenn der Metallcontact bei  $x$ , Fig. 4 Taf. III (1831), durch eine chemische Action ersetzt ward, ging ein kräftiger Strom durch. Kupfer war stark positiv gegen Eisen und Nickel, wie auch gegen Platin, Gold und andere Metalle, die nicht von der Lösung angegriffen werden. Silber war positiv gegen Eisen, Nickel und selbst Blei, so wie auch gegen Platin, Gold u. s. w. Blei war positiv gegen

Platin, dann sank der Strom, hörte aber nicht auf. Wis-muth war anfangs auch positiv, allein nach einer Weile hörte der Strom fast ganz auf, wie beim gelben Schwefelkalium (1894).

1910) Natürliches graues wie künstliches Schwefelkupfer (1899) war positiv gegen Platin und die unthätigen Metalle; allein gelber Kupferkies, gelber Eisenkies und Bleiglanz waren mit diesen Metallen eben so wirkungslos in dieser Flüssigkeit als sie es früher in der Lösung des gelben oder Doppelt-Schwefelkalium gewesen waren. Diese Lösung hat, wie sich aus ihrer Zusammensetzung erwarten läßt, einen mehr alkalischen Charakter als die des gelben Schwefelkaliums.

1911) Bevor ich diesen Abschnitt von den geschwefelten Lösungen als erregende Elektrolyte schliesse, will ich noch der schönen und mannigfaltigen Erscheinungen erwähnen, die sich einstellen, wenn Kupfer und Silber, oder zwei Stücke, entweder von Silber oder von Kupfer mit der gelben Lösung eine Kette bilden. Sind die Metalle Kupfer und Silber, so ist das Kupfer anfangs positiv und das Silber bleibt unangelaufen; in kurzer Zeit hört aber diese Wirkung auf und das Silber wird positiv; zur selben Zeit beginnt es sich mit Schwefel zu verbinden und deshalb mit Schwefelblei zu überziehen; nach einiger Zeit wird das Kupfer wieder positiv, und so schlägt mehrmals die Wirkung von einer Seite zur andern um, und damit wird dann auch der Strom, je nach den Umständen, günstiger an der einen als an der anderen Seite.

1912) Wie läßt sich aber glauben, daß der zuerst entstandene Strom irgendwie von dem Contact des gebildeten Schwefelkupfers herrühre, da die Gegenwart dieses zuletzt der Grund wird, warum der anfängliche Strom abnimmt, und das Silber, welches anfangs schwächer in erregender Kraft ist und noch von keinem Sulfuret bekleidet wird, in einiger Zeit das Uebergewicht erlangt, und einen Strom erzeugt, der den am Kupfer erregten



überwältigt (1911)? Wer anders kann diese Veränderungen erklären als chemische Action, welche, wie mir scheint und so weit wir gekommen sind, *alle* Effecte, wie verschiedenartig sie auch nach ihrer Wirkungsweise und nach den Umständen seyn mögen, mit der größten Einfachheit erklärt.

III. *Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienruffs und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von Hrn. M. Melloni.*

(Schluss von S. 443.)

Diese Beständigkeit des Absorptionsvermögens macht den Kienrufs ganz eben so schätzbar für das Studium der strahlenden Wärme wie das Steinsalz; sie stellt ihn, in wissenschaftlicher Wichtigkeit, sogar darüber. In der

*Anmerkung zum Schluss von S. 443; —* Es folgt daraus, dass die beiden geschwärzten Seiten einer Thermosäule, wenn sie gleichzeitig gleichen Mengen strahlender Wärme ausgesetzt werden, einen gleichen Eindruck erfahren, von welcher Natur die eine jede Strahlung zusammensetzenden Wärme-Elemente auch seyn mögen. Dasselbe gilt von den geschwärzten Behältern des Luftthermoskops, denn der Versuch hat bewiesen, dass diese beiden Instrumente, auf gleiche Dimensionen reducirt, einander ersetzen, ohne die scheinbaren Anzeigen des Wärmegleichgewichts zu stören (*Mémoires de l'acad. des Scienc. T. XIV p. 450 u. ff. — Bd. XXXVIII S. 17*). Wenn man demnach ein Thermoskop oder eine Thermosäule mit Multiplikator zwischen irgend zwei Strahlungen stellt, so dass der Zeiger des Instruments auf Null steht, so hat man die Gewissheit, dass die beiden einfallenden Wärmemengen gleich sind.

Betreffend die Frage von der Proportionalität der mit dem ei-

That, das Steinsalz läßt alle Wärmearten gleich gut durch; der Kienrufs bemächtigt sich derselben mit Begierde und theilt sie alle sowohl in Fülle als in gleichem Verhältniß dem thermoskopischen Körper mit. Ohne die erstere

nen oder anderen dieser Apparate erhaltenen Effecte, d. h. die Frage über das Verhältniß der Ausdehnung der Luft oder des Quecksilbers zur Kraft der vom Wismuth-Antimon erregten thermo-elektrischen Ströme, so habe ich sie mit Hrn. Biot untersucht, mit Säulen von heberförmig gekrümmten Elementen, von deren Armen der eine in schmelzendes Eis getaucht war, und der andere in ein Gefäß mit Wasser, welches ein sehr empfindliches Thermometer enthielt und folgeweise auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde. Die Wärmekräfte, welche das mit diesen Säulen verknüpfte Rheometer anzeigte, war genau proportional den Temperatur-Unterschieden beider Seiten, und folglich auch den Graden, welche das Thermometer über Null anzeigte (*Mém. de l'acad. T. XIV p. 449. 450.* — Annalen, Bd. XXXVIII S. 16 und 17).

Ich bitte den Leser, den Zweck und den Sinn dieser letzten Versuche wohl zu beachten. Wir, Hr. Biot und ich, haben geprüft, ob die vom Thermo-Multiplicator angegebenen Verhältnisse der Wärme-Intensität identisch seyen oder nicht mit den mittelst der gewöhnlichen Thermometer erhaltenen, und der Versuch hat diese Frage bejahend beantwortet für die ganze gebräuchliche Ausdehnung der Skale des Thermo-Multiplicators, welche, bei der schlechtesten Construction, höchstens 5 bis 6 Grade eines hunderttheiligen Thermometers umfaßt. Allein daraus folgt nicht, daß die Uebereinstimmung zwischen den Intensitäten der thermo-elektrischen Ströme und den gewöhnlichen Thermometergraden allgemein sey; im Gegentheil ist es meines Erachtens sehr wahrscheinlich, daß die Angaben beider Instrumente für größere Temperatur-Ueberschüsse und für Säulen von anderer Zusammensetzung divergenter werden, und dennoch, wenn man dies als wohl erwiesen annähme, würde daraus doch keine die Genauigkeit der mit dem Thermo-Multiplicator gemachten Messungen beeinträchtigende Induction hervorgehen. In der That sind wir hier in einem Fall ganz analog dem, welchen das Quecksilberthermometer im Vergleich zum Luftthermometer und zu den Thermometern mit Flüssigkeiten darbietet. Bekanntlich hat das erstere Instrument zwischen dem Frost- und Siedpunkt einen parallelen Gang mit dem zweiten; allein darüber hinaus entsprechen ihre Angaben einander nicht mehr. Die Ausdehnungen des Quecksilbers stimmen auch nicht mit denen eines Wasser-, Weingeist-, Oel-Thermometers u. s. w., und alle diese Abweichungen hindern uns

Substanz würde man kaum die Eigenschaften der Reflexion, Transmission und Refraction bei einer grossen Zahl von Wärmestrahlen untersuchen können; ohne die zweite würde man weder das Daseyn gewisser Strahlungen sichtbar machen, noch die relativen Intensitäten der verschiedenen Arten strahlender Wärme berechnen können; und man sieht, dass der Mangel eines solchen Körpers unseren thermologischen Kenntnissen noch mehr schaden würde, als der des Mittels von gleicher Durchdringlichkeit.

Wäre ein Beispiel nöthig, so könnten wir dasselbe aus unseren Transmissions-Versuchen ziehen. Um die Fähigkeiten der verschiedenen Wärme-Arten, eine Platte von gegebener diathermaner Substanz in verschiedenem Verhältniss zu durchdringen, mit einander zu vergleichen, liess ich diese verschiedenen Strahlungen successiv auf den thermoskopischen Körper fallen, und entfernte die Wärmequelle mehr oder weniger, bis das Instrument im-

gar nicht die zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  von einem Quecksilberthermometer angezeigten Temperaturen als richtig zu betrachten.

Diese Bemerkungen sind veranlasst durch einen kürzlich in die *Bibliothèque Universelle de Genève* (Aout 1840) eingerückten Artikel, wo bei Gelegenheit einiger Versuche des Hrn. Draper, betreffend den Vergleich der Kraft thermo-elektrischer Kräfte verschiedener Metalle und den entsprechenden Temperaturen, gesagt ist: »Die HH. Becquerel und Melloni haben beide geglaubt aus ihren Versuchen schliessen zu dürfen, dass für die ganze Ausdehnung der Thermometerskala die durch bekannte Wärmeanwüchse entwickelten Electricitätsmengen proportional den ersteren seyen.«

Nachdem was wir so eben gesehen, begreift man leicht, dass der gelehrte Herausgeber der *Biblioth. Universelle* mir mit Unrecht einen allgemeinen Schluss unterlegt, den ich aus meinen thermo-elektrischen Messungen *blofs solcher Ströme, aus denen die gewöhnlichen Angaben des Thermo-Multiplicators entspringen, Ströme, erregt in Antimon-Wismuth-Säulen durch Temperatur-Unterschiede, die, ich wiederhole es, bei der nachlässigsten Construction dieser Instrumente nicht 5 bis 6 Grade des hunderttheiligen Thermometers überschreiten, nicht habe herleiten wollen oder können.*

mer dieselbe Zahl von Graden anzeigte, darauf schaltete ich die Platte ein und beobachtete abermals die Anzeigen, welche, bezogen auf die anfängliche, die Verhältnisse der durchgegangenen Wärme lieferten. Würden aber wohl diese Rechnungen erlaubt gewesen seyn, wenn die Kienruffsschicht, welche den thermoskopischen Körper bedeckte, die durchgelassenen Strahlen in größerem oder geringerem Verhältniß als die directen Strahlen absorbirt hätte? Gewiß nicht. Gesetzt also man wüßte nichts über die relative Stärke, mit welcher der Kienruff die verschiedenen Wärmestrahlen absorbirt, so könnte man durchaus nicht behaupten, daß die Menge von strahlender Wärme, welche eine Glastafel unvermittelt durchdringt, in Bezug auf die einfallende Menge desto größer sey, als die Temperatur der Wärmequelle geringer ist. Aus demselben Grunde würde es unmöglich seyn zu beweisen, daß das Steinsalz wirklich eine Substanz von gleicher Durchgänglichkeit für alle Wärmestrahlen ist, denn es könnte geschehen, daß die Durchgänglichkeit des Steinsalzes abnähme mit der Temperatur der Quelle und die Absorption des Thermoskops genau in demselben Verhältniß zunähme, so daß dieß eine constante Größe gäbe. Wir kämen also darauf das Daseyn einer Thatsache erster Ordnung, welche unsere Vorstellungen über die Natur der Wärmestrahlungen aus Quellen von niederer Temperatur gänzlich umgestaltet hat, in Zweifel zu ziehen <sup>1)</sup>. Es ist demnach ein außerordent-

- 1) Ungewissheiten derselben Art existiren gegenwärtig noch bei den Mitteln, die man anwendet, um die Intensitäten der verschiedenen leuchtenden oder chemischen Strahlen des Lichts mit einander zu vergleichen, und so lange man nicht erwiesen hat, daß man ein Instrument besitze, dessen Gang proportional ist der Stärke der Lichtstrahlung und unabhängig von der Farbe, so lange wird man auch nicht bewiesen haben, daß eine Substanz existire, die für alle Strahlungen, die auf die Molecüle zu reagiren vermögen, gleich empfindlich ist. Die Lage der Maxima der Helligkeit und der chemischen Kraft im Sonnenspectrum ist, streng genommen, ganz hypothetisch.

dentliches Glück, daß wir die Unveränderlichkeit der Absorption des Kienrufs für alle Arten strahlender Wärme zu erweisen vermocht haben. Dieser Beweis drückt das Siegel der Gewißheit auf eine große Zahl von Thatsachen, die bis dahin, streng genommen, bloß als Wahrscheinlichkeiten betrachtet werden konnten.

Die Wirkungsweise des Kienrufs auf die Wärmestrahlungen bietet nichts Außerordentliches dar, denn sie ist ganz ähnlich der, welche dieselbe Substanz auf die Lichtstrahlungen ausübt. Alle Wärmestrahlungen werden fast vollständig vom Kienrufs absorbirt, so gut wie die Lichtstrahlen; und der sehr kleine Antheil, welcher die Diffusion erleidet, ist unveränderlich für das eine Agens wie für das andere. Allein die Dinge ändern sich gänzlich, wenn man den Vorgang bei der weißen Scheibe untersucht. In der That wissen wir, daß die Weiße von der Fähigkeit herrührt, alle Strahlen, welche das Licht zusammensetzen, in *fast gleichen Verhältnissen* zurückzusenden; überdies wissen wir, daß die Färbung aus der ungleichen Absorption und Diffusion der Lichtstrahlen an der Oberfläche der Körper entspringt. Nun verschluckt und zerstreut die weiße Scheibe bei unseren Versuchen die verschiedenen Wärmestrahlungen in *sehr verschiedenen Verhältnissen*; mithin verhält sich die weiße Oberfläche dieses Körpers so gegen die Wärme wie eine farbige Oberfläche gegen das Licht; und in der That herrscht eine vollständige Analogie zwischen der Wirkung des Weißen auf die Wärme und der Wirkung eines farbigen, z. B. blauen, Körpers auf die Lichtstrahlen von verschiedener Farbe. Die weiße Fläche wirkt mehr oder weniger stark auf die Wärme, wie die blaue Fläche eine veränderliche Lichtmenge zerstreut und verschluckt, und zu einer mehr oder weniger lebhaften Färbung Anlaß giebt, je nach der Menge der blauen Strahlen, die in der einfallenden Fluth enthalten sind <sup>1)</sup>.

1) Eine mit Firniß oder sonst einer diathermanen Substanz überzogene Fläche.  
Poggendorff's Annal. Bd. LII.

Man gelangt also zu demselben Schlufs, zu dem wir beim Studium des unmittelbaren Durchgangs der Wärme durch diathermane Substanzen gelangt sind, d. h. dafs die bei unseren Versuchen angewandten Wärmequellen

gene Metallplatte absorbirt von Strahlen aus niederer Temperatur mehr als von Strahlen aus glühenden Körpern, und wirkt so gerade wie eine weisse Scheibe. Daraus darf man jedoch nicht schliessen, dafs die Ursachen dieser Variationen identisch seyen; denn bei der gefirnissten Platte ändert sich die Absorption nicht durch eine *äufsere Ursache*, welche etwa eine mehr oder weniger grosse Dispersion an der Oberfläche erzeugt, wie bei der weissen Scheibe, sondern sie variirt vermöge einer *inneren Ursache*, einer wahrhaften Diathermansie-Kraft, die im Innern der Masse, welche die auf dem Metalle haftende Schicht bildet, einen mehr oder weniger grossen Antheil der Wärme, je nach der Natur der einfallenden Strahlung, aufängt.

Sey es mir hier erlaubt einen Fehlschlufs zu berichtigen, den man aus einem, dem eben erwähnten einigermassen analogen, Versuch abgeleitet hat.

Rumford fand, dafs ein mit heifsem Wasser gefülltes Metallgefäfs, welches ein einziges Mal mit Hausenblase bestrichen worden, weniger schnell erkaltete, als im Fall er mehrere Schichten dieser Substanz aufgetragen hatte. Daraus zog er den unwiderleglichen Schlufs, dafs die Ausstrahlung nicht blos von der Oberfläche ausgehen müsse, sondern auch von Punkten unter derselben.

Fast zur selben Zeit machte Leslie folgenden Versuch. Nachdem er mittelst eines metallenen Hohlspiegels die strahlende Wärme eines mit heifsem Wasser gefüllten Gefäfses auf die Kugeln eines Differentialthermometers concentrirt und dadurch das Ende der entsprechenden Flüssigkeitssäule um mehrere Grade herabgebracht hatte, überzog er den Spiegel mit einer leichten Firnissschicht und zeichnete die rückgängige Bewegung der Flüssigkeit auf, eine Bewegung, die eine Abnahme in der reflectirten Wärmemenge anzeigte. Eine zweite Lage Firnis lehrte ihn, dafs die Säule noch weiter zurückwich, und also die Reflexionskraft des Spiegels eine neue Verringerung erlitten hatte; eine dritte Lage gab einen neuen Rückgang des Zeigers. Indefs nahmen die erzeugten Effecte immer mehr an Gröfse ab; und nach fünf bis sechs Ueberfirnisungen, überzeugte sich Leslie, dafs eine Wiederholung derselben keinen Einflufs weiter hatte. Aus diesen Beobachtungen haben nun einige Physiker geglaubt schliessen zu können, dafs die Reflexion, wie die Emission, zum Theil aus einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche der Körper herrühre. (Péclet,

nach allen Richtungen Strahlungen aussenden, in denen diese oder jene Wärmeart über die andere vorwaltet, so daß alle diese Strahlungen eine wahrhafte Diathermansie oder Wärmefärbung besitzen.

*Traité élémentaire de physique, 3me edit. T. I p. 359; Despretz, Traité élémentaire de physique, 4me edit. p. 183.*) Es ist aber leicht sich zu überzeugen, daß der Versuch von Leslie in Betreff der einen oder andern der beiden Hauptreflexionen, welche die Wärmestrahlen vor ihrer Ankunft am thermoskopischen Instrument erleiden, nicht im Mindesten zu dergleichen Schlüssen führt.

In der That betrachten wir zunächst, was vorgeht, wenn der Spiegel mit einer einzigen äußerst dünnen Firnißschicht überzogen ist. Die von der Vorderfläche reflectirten Strahlen vereinigen sich auf der Kugel des in den Brennpunkt des Spiegels gestellten Differentialthermometers und geben eine gewisse Wirkung. Eine kräftigere Wirkung auf dieselbe Kugel wird erzeugt durch die Strahlen, die sich daselbst concentriren, nachdem sie die Firnißschicht zwei Mal durchdrungen und am Metall die Reflexion erlitten haben; denn die äußerst dünnen Schichten des Firnisses sind, wie alle analogen Körper, sehr durchgänglich für strahlende Wärme aus Quellen von niederer Temperatur. Verstärkt man die Firnißschicht, so macht man den doppelten Durchgang durch die diathermane Substanz schwieriger, und folglich schwächt man den Effect der Reflexion am Metall. Bei einer gewissen Dicke kann die strahlende Wärme nicht mehr zum Spiegel gelangen, und alsdann bleibt am Thermoskop nichts mehr merkbar als die äußere Reflexion, eine Reflexion, die von der nachträglich aufgetragenen Menge Firniß unabhängig ist. In allem diesen liegt sicherlich keine Angabe über die Tiefe der Punkte, von denen die letzten activen Reflexionskräfte noch ausgehen.

Wohl weiß ich, hat Laplace erwiesen, daß es zur Erklärung des Sinus-Gesetzes bei der Aussendung der Wärme nothwendig sey, die unter der Oberfläche liegenden Punkte mitwirken zu lassen, und man hat annehmbare Gründe zu glauben, daß auch die Reflexion in einer gewissen Tiefe geschehe. Allein man darf bei den Schlüssen nicht über den Bereich der beobachteten Thatfachen hinausgehen, noch aus der Beobachtung eines ganz besonderen Falls allgemeine Gesetze ableiten. Der Versuch von Leslie, ich wiederhole es, beweist nichts über die Tiefe, von der die Reflexionskräfte ausgehen. Was den Rumford'schen Versuch betrifft, so kann man daraus nichts anderes schliessen als etwa, daß bei einer erhitzten Platte von Hausenblase ein Theil der von derselben ausgestrahlten Wärme von Punkten herrühre, die in einer merklichen Tiefe unter

Nun bietet sich eine sehr interessante Frage dar. Wir haben gesagt, daß die weissen Substanzen gefärbt sind in Bezug auf strahlende Wärme, weil sie ohne Diffusion gewisse Wärmestrahlungen absorbiren, und daß sie andere in mehr oder weniger starkem Verhältniß an der Oberfläche zerstreuen. Wenn man nun Körper fände, die immer die nämliche Wärmemenge absorbirten, und folglich einen unveränderlichen Antheil der einfallenden Strahlung zerstreuten, so müßte man, die Parallele der Wärme-Erscheinungen mit den Licht-Erscheinungen verfolgend, daraus die Folgerung ableiten, daß diese Körper, in Bezug auf die Wärme, eine farblose Farbe hätten, mehr oder weniger weifs seyn, je nach dem Verhältniß der verschluckten zur zerstreuten Menge. Diefs ist nun genau der Fall bei den Metallen. In der That haben wir gesehen, daß die Metalle unter allen Umständen ein constantes Absorptionsverhältniß zum Kienrufs bewahren; jede Wärmeart erleidet also an der mattgeschliffenen Oberfläche eines Metalls denselben Verlust. Die zerstreute Wärmemenge variirt mit der Natur des Metalls; allein analoge Variationen bemerkt man auch

der Oberfläche liegen. Dasselbe geschieht auch beim Firniß und aller Wahrscheinlichkeit nach bei glasartigen Substanzen, und im Allgemeinen bei allen diathermanen Körpern; allein diess hindert nicht, daß man unter anderen Umständen durchaus keinen Einfluß der Dicken wahrnehmen könnte, selbst wenn es gelänge den Körpern eine äußerst geringe Dicke zu geben. Goldblättchen von jeder Dicke z. B., auf die Wände eines Gefäßes voll heißen Wassers gelegt, bewirken genau dieselbe Verringerung in der Stärke der Ausstrahlung desselben; und dennoch giebt es unter diesen Blättchen einige die 15 bis 20 Mal dünner sind als die dünnste Firnißschicht. Die Tiefe, von der die inneren Strahlen ausgehen, ist also nach der Natur der Körper verschieden. Diefs ist vielleicht die hauptsächlichste Ursache der ungeheuren Unterschiede, die man in dem Ausstrahlungsvermögen verschiedener Körper beobachtet. Ich habe über diesen Gegenstand Versuche begonnen, die ich nicht verfehlen werde, den Physikern vorzulegen, sobald es mir gelungen seyn wird, ihnen einen hinreichenden Grad von Genauigkeit zu verleihen.



an den Körpern, die mit verschiedenen Graden der Weisse begabt sind. Mithin sind die Metalle, thermologisch gesprochen, farblose Substanzen von einer mehr oder minder ausgeprägten *Wärmeweisse*.

Anlangend die relative Intensität dieser Weisse, oder veränderlichen Diffusionskraft, so ist sie beim Golde, Silber, Zinn, Platin und Kupfer immer grösser als bei nicht metallischen Körpern; allein Blei und Eisen haben in gewissen Fällen ein geringeres Diffusionsvermögen als die weissen Substanzen. Die Strahlen einer Flamme, durch eine Schicht Wasser oder Platte Alaun durchgelassen, erhitzen z. B. eine dünne Blechscheibe stärker als eine dicke Pappscheibe von gleichem Gewicht; und dieß hat nichts den vorhin aufgestellten Analogien Widersprechendes, denn man findet oft ein mattes Weiss weniger glänzend als Farben, d. h. es fehlt nicht an weissen Substanzen, die das Licht stärker absorbiren als farbige.

Zusammengefaßt: die Metalle, welche im Allgemeinen farbig sind, verhalten sich gegen strahlende Wärme, wie weisse Körper gegen das Licht; weisse Substanzen im Gegentheil wirken auf Wärmestrahlen, wie farbige auf das Licht. Diese Verschiedenheiten, so sonderbar sie sind, können nach den neuerlich entdeckten Eigenschaften des Wärmedurchgangs nicht überraschen, denn wir sehen vollkommen farblose Mittel mehrere Arten strahlender Wärme absorbiren, diathermane Körper die Wärmestrahlung auffangen, und vollständig opake Körper sich noch von einer gewissen Wärmemenge durchstrahlen lassen. In allen Fällen ist es wesentlich zu bemerken, daß hier, wie bei der Transmission, kein hypothetischer Satz angenommen wird; es werden bloß die Unterschiede zwischen der Wärmediffusion und der Lichtdiffusion nachgewiesen, und Vergleiche zwischen beiden Klassen von Erscheinungen angestellt.

## Schlußfolgerung.

1) Die Oberflächenschichten der Körper zerstreuen die strahlende Wärme auf ähnliche Weise wie das Licht.

2) Man besitzt sichere Mittel, um die Wärmezzerstreuung von der aus der eigenen Wärme der Körper herstammenden Strahlung zu unterscheiden, ungeachtet beide Strahlungen aus Elementarstrahlen (*filets élémentaires*) bestehen, die um jeden Punkt der strahlenden Oberfläche sphärisch vertheilt sind.

3) Der Kienrufs bewirkt eine äußerst geringe und für alle Wärmestrahlungen gleiche Zerstreuung.

4) Ganz anders verhält es sich mit den übrigen Körpern, besonders den weissen, welche die Strahlen von glühenden Körpern stark zerstreuen, die aus Quellen von niedriger Temperatur aber schwach.

5) Diese Eigenthümlichkeit, verbunden mit dem Matten der Oberfläche und der gleichmäfsigen Fortsendung der Strahlen in allen Richtungen reicht hin zu zeigen, dafs man die Erscheinungen der Wärmezzerstreuung nicht einer blofsen Reflexion zuschreiben kann, da diese an polirten Körpern geschieht, für jeden Strahl in einer einzigen Richtung und für jede Wärmeart mit einer constanten Intensität.

6) Die zerstreuende Kraft der Metalle ist im Allgemeinen gröfser als die der weissen Körper; vor allem weicht sie von dieser durch ihre Unveränderlichkeit ab, und in dieser Hinsicht nähert sie sich der schwachen des Kienrufs.

7) Aus dem Vergleich der Zerstreuungs-Erscheinungen bei der Wärme mit denen beim Licht geht hervor:

- 1) dafs der Kienrufs eine wahrhaft schwarze Substanz ist sowohl für das Licht als für die strahlende Wärme;
- 2) dafs weisse Körper sich gegen die strahlende Wärme verhalten wie farbige Körper gegen das Licht; 3) dafs

die Metalle auf die Wärmestrahlungen wirken wie weisse Körper auf das Licht.

8) Die Wärmezerstreuung sendet einen Theil der einfallenden Strahlen zurück, proportional mit der Stärke dieser, und verringert sonach die Absorption um die ganze Wärmeportion, die durch Wirkung der Oberfläche zerstreut worden ist. Eben so verhält es sich mit der regelmässigen Reflexion, wobei die Menge der absorbirten Wärme in dem Maasse abnimmt, als die der reflectirten wächst. Das Absorptionsvermögen steht also im umgekehrten Verhältniss des Diffusions- und des Reflexionsvermögens. Wollte man den Grad der Absorption eines Körpers nach einer einzigen dieser Grössen berechnen, so würde man oft in sehr grobe Irrthümer fallen. Eine metallische Oberfläche verliert ihr Reflexionsvermögen gänzlich, wenn sie mit einem Blatt Papier oder mit Bleiweiss überzogen wird; darf man aber daraus schliessen, dass die zusätzlichen Schichten dieses Ueberzugs, alle einfallende Wärme absorbiren? Ohne Zweifel nein; denn diese Substanzen stossen vermöge der Diffusion verschiedene Wärmearten kräftig zurück, und halten nur diejenigen Strahlen an sich, welche durch die Wirkung der weissen Stoffe nicht zerstreut werden. Das bekannte Gesetz der Wechselseitigkeit zwischen dem Reflexions- und Absorptionsvermögen ist also keineswegs genau. Durch einen analogen Versuch hatte man zu erweisen geglaubt, dass der Kienruss die strahlende Wärme vollständig absorbire. Ein sphärischer oder parabolischer Hohlspiegel, durch eine Lichtflamme geschwärzt und der Strahlung einer Wärmequelle ausgesetzt, giebt kein Zeichen von Wärme auf der im Brennpunkt befindlichen Kugel des empfindlichsten Thermoskops. Daraus schloss man, dass der Kienruss die Gesamtheit der einfallenden Wärme absorbirt, — ein schlechter Schluss, gegründet auf zwei falsche Hypothesen, auf die Möglichkeit ei-

ner spiegelnden Reflexion an einer vollständig matten Oberfläche und auf das Nichtdaseyn der Wärmediffusion.

9) Thermoskope und Thermometer können, da sie ihre Kugeln frei haben, nicht zum Vergleich der Wärmestrahlungen dienen, weil gewisse Wärmearten ungehindert zur einen Seite der Behälter hinein und zur andern Seite wieder hinausgehen, ohne auf die eingeschlossene Luft irgend eine Wirkung auszuüben, oder auch weil dieselben Strahlen die Vorderwand des Glases ohne Erwärmung durchdringen, am Quecksilber eine Reflexion erleiden, und ohne auf den thermoskopischen Körper zu wirken wieder zurückgesandt werden. Man muß also den freien Durchgang mittelst athermanen Substanzen verhüten; allein die meisten dieser Substanzen stoßen vermöge Diffusion die verschiedenen Wärmearten zurück, und man kann sie nicht zur Bekleidung der Thermometerkugeln anwenden, ohne nicht in einen Uebelstand zu verfallen ganz ähnlich dem, welchen man vermeiden will. Die Athermanität, welche für Thermometer, Thermoskope, und überhaupt für alle zum Studium der strahlenden Wärme bestimmten Instrumente unumgänglich ist, muß nothwendig durch Auflegung einer hinreichend dicken Schicht von Kienrufs auf die Vorderfläche der Instrumente erhalten werden. Diese Substanz, da sie unterschiedlos auf alle die verschiedenartigen Wärmestrahlen wirkt und sie alle in gleichen Verhältnissen absorbirt, ist allein im Stande die Strahlen dem thermoskopischen Körper unter solchen Umständen zuzusenden, daß eine richtige Messung möglich ist, sey es mittelst der Ausdehnung von Flüssigkeiten oder mittelst der Ablenkungen, welche thermo-elektrische Ströme einer Magnetnadel einprägen. Ein Metallblättchen würde dasselbe bewirken; allein es würde die Empfindlichkeit der Thermoskope zu sehr verringern. Aus demselben Grunde darf man die metallischen Flächen der Thermosäulen nicht im natürlichen Zustande lassen, sondern muß sie mit Kienrufs be-

streichen, um dem Thermomultiplicator jene erstaunliche Empfindlichkeit, jene bewundernswerthe Pünktlichkeit der Angaben zu ertheilen, welches dieses Instrument für die Lehre von der strahlenden Wärme so unschätzbar macht.

(Einen Anhang, betreffend das Diffusionsvermögen diathermaner Substanzen, im nächsten Heft.)

## VI. *Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung; von Heinrich Rose.*

(Schluss von S. 464.)

### Chromsaures Kali.

Die gleiche Krystallform des schwefelsauren und des chromsauren Kalis veranlasste mich, auch mit letzterem Salze Untersuchungen anzustellen, um zu sehen, ob bei seiner Krystallisation eine Lichterscheinung stattfinden könne. Die Versuche haben auch in der That gezeigt, dass dieselbe unter ähnlichen Umständen sich zeigt wie beim schwefelsauren Kali.

Gleiche Atomengewichte von neutralem chromsaurem Kali und wasserfreiem schwefelsaurem Natron gaben eine geschmolzene Masse, welche, etwas rasch abgekühlt, der durch's Schmelzen aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen ähnlich war. Sie war scheinbar blättrig durch die Sprünge, welche sie durch's Abkühlen erhalten hatte, und zerbröcklich. Mit Wasser gekocht, fand in der filtrirten heißen Auflösung beim Erkalten die Krystallisation unter starker Lichterscheinung statt. Die Krystalle waren gelb wie die vom chromsauren Kali, und hatten die Form desselben, welche bekanntlich dieselbe wie die des schwefelsauren Kalis ist. Beim Erhitzen decrepitirten sie stark.

Die quantitative Analyse zeigte indessen, daß, ungeachtet der tief gelben Farbe, das Salz nur wenig Chromsäure enthielt, und hauptsächlich aus dem Doppelsalze von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron bestand. Die Resultate einer Analyse waren im Hundert folgende:

Schwefelsäure	45,62
Chromsäure	3,11
Kali	41,92
Natron	9,21
	<hr/> 99,86.

Die Sauerstoffmengen in der Schwefelsäure und Chromsäure sind 27,32 und 1,45, im Kali und Natron 7,11 und 2,36. In diesem Salze sind also 1 At. des schwefelsauren Natrons mit 3 At. schwefelsaurem Kali verbunden, und eine nicht sehr bedeutende Menge von Schwefelsäure ist durch ein Aequivalent von Chromsäure ersetzt worden.

Die Krystalle desselben Anschusses indessen waren nicht alle von derselben Zusammensetzung. Bei der Untersuchung anderer Krystalle erhielt ich 46,78 und 47,98 Proc. Schwefelsäure.

Wurde die geschmolzene Masse ausgleichen Atomengewichten von chromsaurem Kali und schwefelsaurem Natron sehr langsam abgekühlt, so wurde sie so bröcklich, daß sie an manchen Stellen durch gelindes Reiben pulverförmig zerfiel. Mit Wasser auf die gewöhnliche Weise zur Krystallisation gebracht, zeigte sich dann nur eine schwache Lichtentwicklung.

Durch's Zusammenschmelzen von chromsaurem Kali und Chlornatrium gelang es mir nicht, eine Masse zu erhalten, welche durch Behandlung mit Wasser bei der Krystallisation eine Lichterscheinung zeigte. Die ausgeschiedenen Krystalle waren indessen größtentheils cubisch und bestanden aus Chlorkalium.

Auch durch's Zusammenschmelzen von chromsaurem Kali und kohlensaurem Natron wurde eine Masse erhalten, welche nach der Behandlung mit Wasser beim Krystallisiren keine Lichtentwicklung wahrnehmen liefs.

Das reine Doppelsalz aus chromsaurem Kali und chromsaurem Natron zeigt, auch wenn es nichts von schwefelsauren Salzen enthält, bei der Krystallisation unter denselben Bedingungen, welche bei dem entsprechenden schwefelsauren Doppelsalze beobachtet werden müssen, dieselbe starke Lichtentwicklung wie dieses. Man erhält jenes Salz am besten durch's Zusammenschmelzen von doppelt chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron. Es ist nicht rathsam gleiche Atomgewichte von beiden Salzen zu nehmen; das beste Verhältniß, um es unter Lichterscheinung krystallisirt zu erhalten, ist, 2 Gewichtstheile vom doppelt chromsauren Kali mit einem des kohlensauren Natrons zusammenzuschmelzen, wodurch man eine muschlig porcellanartige Masse erhält. Diese muß auf die oft erwähnte Weise mit Wasser gekocht werden.

Die unter Lichterscheinung erhaltenen Krystalle sehen gelb aus, und haben ganz die Form des schwefelsauren Kalis. Beim Erhitzen decrepitiren sie wie dieses. Bei der Untersuchung zeigten sie sich im Hundert zusammengesetzt aus:

Chromsäure	54,40
Kali	36,39
Natron	8,40
	<hr/>
	99,19.

Die Sauerstoffmengen in den Bestandtheilen verhalten sich wie 25,04; 6,17 : 2,12. Das untersuchte Salz bestand also aus einem Atom vom chromsauren Natron und 3 At. chromsauren Kali.

### Selensaures Kali.

Auch dieses Salz hat, nach Mitscherlich, dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali.

Der so hohe Preis des Selens verhinderte, die Versuche mit diesem Salze auf so mannigfaltige Weise zu wiederholen, wie es bei den schwefelsauren und chromsauren Salzen geschehen ist.

Reines selensaures Kali, dessen Krystalle vollkommen die Form des schwefelsauren Kalis hatten, gab bei der Krystallisation eben so wenig eine Lichterscheinung, wie reines schwefelsaures Kali.

Es wurden gleiche Atomgewichte vom selensauren Kali und vom schwefelsauren Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse gab, mit Wasser auf die oft angeführte Art behandelt, bei der Krystallisation eine starke Lichterscheinung. Der Versuch wurde mehrere Male mit demselben Erfolg wiederholt, als die Flüssigkeit mit den erhaltenen Krystallen abgedampft, die abgedampfte Masse wiederum geschmolzen, und darauf mit Wasser wie gewöhnlich behandelt wurde.

Die unter Lichtentwicklung abgeschiedenen Krystalle decrepitirten beim Erhitzen, und hatten vollkommen die Form des schwefelsauren Kalis. Bei der Untersuchung fand ich sie im Hundert zusammengesetzt aus:

Schwefelsäure	44,68
Selensäure	4,84
Kali	41,38
Natron	9,52
	<hr/> 100,42.

Die Sauerstoffmengen in den Bestandtheilen verhalten sich wie 26,716 : 1,827 : 7,014 : 2,435. Das atomistische Verhältniß zwischen dem Natronsalze und dem



Kalisalze ist nahe wie 1 Atom des ersteren zu 3 Atomen des letzteren.

Mangel an Selen verhinderte, selensaures Kali mit selensaurem Natron zusammenzuschmelzen, um das selensaure Doppelsalz frei vom schwefelsauren Salze zu erhalten. Unstreitig aber würde ersteres unter denselben Bedingungen wie das schwefelsaure und chromsaure Doppelsalz bei der Krystallisation eine Lichterscheinung gezeigt haben.

---

Ich habe mich mit einigen Versuchen beschäftigt, um die Lichterscheinung bei der Krystallisation des *Fluornatriums* willkürlich hervorbringen zu können. Aber obgleich ich einmal dieselbe bemerkt habe, so ist es mir jetzt noch nicht möglich, die Bedingungen anzugeben, unter welchen dieselbe bestimmt sich zeigen muß.

Mit der *salpetersauren Strontianerde* habe ich in dieser Hinsicht keine Versuche angestellt.

---

Die Lichterscheinungen, welche sich beim Krystallisiren gewisser Körper zeigen, scheinen, wie die Resultate der in dieser Abhandlung erwähnten Versuche ergeben, dadurch bedingt zu werden, daß das Salz aus einem Zustand in einen andern, isomeren, übergeht. Ein solcher Uebergang ist häufig mit Erscheinungen begleitet, welche von ähnlicher Natur zu seyn scheinen, wie das Leuchten bei der Krystallisation einiger Salze.

Die bekannteste Erscheinung dieser Art ist das plötzliche Erglühen gewisser Oxyde, wie das des Chromoxyds, der Titansäure u. s. w., und die Feuererscheinung bei einigen Mineralien, wie die des Gadolinites u. s. w., beim Erhitzen. Vor der Feuererscheinung sind dieselben leicht in Säuren löslich, oder durch dieselben zersetzbar; nach

derselben sind sie entweder in denselben unlöslich, oder doch wenigstens sehr schwerlöslich und schwer zersetzbar.

Die beiden isomerischen Zustände der arsenichten Säure, der glasartige und der porcellanartige oder krystallinische, unterscheiden sich freilich nicht so auffallend von einander, wie die, welche die so eben erwähnten Oxyde und Mineralien vor und nach dem Erhitzen zeigen; aber sie unterscheiden sich, nach Guibourt, durch ein verschiedenes specifisches Gewicht, welches bei der glasartigen Säure gröfser ist als bei der porcellanartigen. Sie sind beide zwar in Wasser auflöslich, aber nach demselben Chemiker ist die Auflöslichkeit der porcellanartigen Säure in Wasser bedeutender, als die der glasartigen.

Es finden also zwischen den beiden isomerischen Modificationen der arsenichten Säuren und zwischen den der erwähnten Oxyde und Mineralien Analogien statt; denn auch bei letzteren zeigt sich ein Unterschied in dem specifischen Gewichte. Scheerer hat wenigstens bei mehreren Mineralien, namentlich bei einigen Arten von Gadolinit, Orthit und Allanit, welche beim Erhitzen eine lebhaftere Feuererscheinung zeigen, und darauf durch Säuren nicht mehr zersetzbar sind, während sie vor dem Glühen leicht von denselben aufgeschlossen werden, das specifische Gewicht nach dem Erhitzen gröfser gefunden, als es vor dem Erhitzen derselben war <sup>1)</sup>).

Wenn man indessen die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung, namentlich die, welche sich bei der Krystallisation der arsenichten Säure zeigt, mit der Feuererscheinung vergleichen will, welche beim Erhitzen gewisser Oxyde und Mineralien stattfindet, so zeigt sich doch in einer Hinsicht eine bedeutende Anomalie. Die glasartige arsenichte Säure entspräche dann den nicht geblühten Oxyden und Mineralien, die porcellanartige oder

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LI S. 493.

die krystallisirte Säure hingegen den geglühten. Nun aber ist, nach Guibourt, das specifische Gewicht der glasartigen Säure gröfser als das der porcellanartigen, nach Scheerer hingegen haben die Mineralien, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, vor dem Erhitzen ein geringeres specifisches Gewicht, als nach der Feuererscheinung.

Scheerer hat indessen aus zu wenigen Versuchen den Schlufs gezogen, dafs bei allen Substanzen, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, sich nach derselben das specifische Gewicht gröfser zeige. Er selbst führt an, dafs eine ausgezeichnete Art von Gadolinit, der von Ytterby, ihm kein genügendes Resultat gegeben habe; denn obgleich dieser Gadolinit die Feuererscheinung sehr deutlich zeigte, so wurde sein specifisches Gewicht hierdurch nur sehr unerheblich verändert.

Scheerer ist geneigt diese Anomalie dem Umstand zuzuschreiben, dafs dieser Gadolinit von Ytterby in einem Zustand theilweiser Zersetzung und innig mit Magnet-eisenstein gemengt sey, was indessen wohl nicht der Fall seyn mag. Denn ich habe vor kurzer Zeit bei einem andern Minerale, das beim Erhitzen eine starke Feuererscheinung zeigt, die Bemerkung gemacht, dafs nach dieser Erscheinung das specifische Gewicht desselben nicht unbedeutend geringer geworden war. Es ist diefs der Uranotantal, ein Mineral, das von meinem Bruder beschrieben worden ist <sup>1)</sup>. Das specifische Gewicht desselben fand ich 5,617, übereinstimmend mit der Angabe meines Bruders, der dasselbe zu 5,625 gefunden hat. Beim Glühen erleidet es keine Veränderung in seinem absoluten Gewichte, aber das specifische Gewicht verringert sich bis zu 5,489 nach einem, oder bis zu 5,485 nach einem andern Versuche. Das geglühte Mineral wurde

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII S. 555.

fein gepulvert, ehe das specifische Gewicht desselben bestimmt wurde.

Es wäre interessant, das specifische Gewicht des Chromoxyds, der Titansäure, und anderer Oxyde, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, vor und nach dem Glühen zu bestimmen. Diefs kann aber mit grofser Genauigkeit nicht gut ausgeführt werden; denn das specifische Gewicht der ungeglühten Oxyde, welche in den meisten Fällen Hydrate sind, ist schwer, und nicht mit vollkommener Sicherheit zu bestimmen.

Wir sehen indessen, dafs die Feuererscheinung, welche sich beim Erhitzen gewisser Oxyde und Mineralien zeigt, nicht immer mit einer Contraction, sondern auch mit einer Dilatation der Atome verbunden seyn kann. Aber immer ändern sich dabei die chemischen Eigenschaften der Substanz, und sie geht dabei aus einem Zustand in einen andern, isomeren, über.

Wir wissen schon seit längerer Zeit durch Magnus, dafs der Vesuvian und Granat, die freilich beim Erhitzen keine Feuererscheinung zeigen, im geschmolzenen amorphen Zustande ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht haben, als im krystallisirten, in welchem sie sich in der Natur finden, und in dieser Hinsicht ein der arsenichten Säure anomales Verhalten zeigen <sup>1)</sup>.

Man kann fragen, ob bei den beiden isomeren Modificationen der erwähnten Körper aufser den Unterschieden, welche hinsichtlich des specifischen Gewichts und hinsichtlich ihrer Auflöslichkeit oder Zersetzbarkeit in Reagentien, auch ein Unterschied in der specifischen Wärme stattfindet. Wenn nach der Licht- und Feuererscheinung die Körper oft ein geringeres specifisches Gewicht zeigen können, als vor derselben, so mufs man billig zweifeln, dafs die Körper nach der Feuererscheinung

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XX S. 477.

nung eine bedeutende Verringerung in der Wärmecapacität erlitten haben könnten. Dafs man aber in dieser Hinsicht nicht a priori schliessen kann, zeigt das Wasser im Vergleich zum Eise, welches letzteres ein leichteres specifisches Gewicht als ersteres, und doch eine geringere Wärmecapacität als das Wasser hat.

De la Rive und Marcet haben bei ihren Untersuchungen über die specifische Wärme dieselbe bei der glasartigen arsenichten Säure etwas gröfser gefunden, als bei der porcellanartigen. Erstere geben sie zu 0,1320, letztere zu 0,1309 an <sup>1)</sup>. Dieser Unterschied ist sehr gering, und bei den verschiedenen Versuchen, welche über die specifische Wärme eines und desselben Körpers angestellt werden, finden gewöhnlich gröfsere Unterschiede statt, als die angeführten. Auch giebt Regnault die specifische Wärme der arsenichten Säure, ohne indessen zu bemerken, welche Modification derselben er zu seinen Versuchen angewandt hat, durch vier Versuche zu 0,13072; 0,12624; 0,12663 und 0,12696 an <sup>2)</sup>, Unterschiede, welche bedeutender sind, als die, welche De la Rive und Marcet bei den beiden Modificationen der Säure fanden <sup>3)</sup>.

Regnault in seiner wichtigen Abhandlung über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper erörtert die erwähnte Frage, ob bei den Oxyden, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, die specifische Wärme vor der Erhitzung nicht gröfser als nach der Feuererscheinung seyn müsse. Die Feuererscheinung würde sich dann nach ihm leicht durch

1) *Annales de chimie et de physique*, T. LXXV p. 118.

2) *Comptes rendus*, 1841, No. 2, p. 58.

3) In der späteren ausführlichen Arbeit von Regnault (*Annales de chimie et de physique*, T. I p. 144) führt derselbe an, dafs er keinen Unterschied in der specifischen Wärme zwischen der glasartigen und porcellanartigen arsenichten Säure gefunden habe, und dafs die glasartige Modification bei 100° porcellanartig werde.

eine plötzliche Verminderung in der Wärmecapacität des Körpers erklären lassen, wodurch schnell aus demselben so viel Wärme, die vorher latent war, entwickelt wird, daß in dem Augenblicke, wo sie frei wird, eine Erhöhung der Temperatur stattfinden müsse, durch welche in der Substanz die starke Feuererscheinung entsteht, während sie durch die äußere Hitze nur bis zum dunkeln Rothglühen gebracht wurde.

Er behält sich vor, die Resultate, welche er über diesen Gegenstand angestellt hat, später bekannt zu machen, meint indessen auch, daß sie sehr schwierig und mannigfaltigen Ungenauigkeiten unterworfen wären. Denn diese Oxyde werden, wie ich schon oben erwähnt habe, als Hydrate erhalten, und behalten hartnäckig beim Erhitzen einen Theil des Wassers, das aus ihnen nur bei einer Temperatur verjagt werden kann, die der, bei welcher die Feuererscheinung sich zeigt, sehr nahe ist. — Auch ich bin der Meinung, daß die Versuche über die specifische Wärme dieser Oxyde vor und nach dem Erhitzen gewiß lange nicht so genaue Resultate geben werden, wie die, welche in gleicher Hinsicht mit den Mineralien angestellt werden, welche, wie jene Oxyde, beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, ohne dabei in ihrem absoluten Gewichte sich zu verändern.

Regnault sucht also die Feuererscheinung beim Erhitzen gewisser Oxyde aus dem Unterschied in der specifischen Wärme derselben im ungeglühten und geglühten Zustand zu erklären. Und in der That, daß ein solcher stattfinden kann, geht aus einigen von seinen Untersuchungen hervor. Er hat gefunden, daß bei der Thonerde als Saphir und Corund das Product der specifischen Wärme und des Atomengewichts bedeutend geringer sey, als bei andern Oxyden von derselben Zusammensetzung. Nun verhält sich aber der Saphir und Corund zur gewöhnlichen Thonerde, wie geglühtes Chromoxyd, welches beim Glühen eine Feuererscheinung ge-

zeigt hat, zum ungeglühten, oder wie Rutil und geglühte Titansäure zu ungeglühter, aus ihren Auflösungen durch Ammoniak gefällte Titansäure. Wir können durch bloßes Glühen die Thonerde zwar schwerer auflöslich in Säuren machen, aber nicht in den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Zustand versetzen, wie sie im Corund und Saphir enthalten ist. Aber beim Glühen der Thonerde wird auch keine Feuererscheinung bemerkt <sup>1)</sup>).

Ich habe mehrere Versuche angestellt, um zu untersuchen, ob Wärme frei wird, sowohl wenn Krystalle unter Lichterscheinung sich aus einer Auflösung ausscheiden, als auch, wenn Oxyde bis zum Entstehen der Feuererscheinung erhitzt werden.

Es wurde ein geräumiger Glaskolben mit einer heißen concentrirten Auflösung der glasartigen arsenichten Säure in Chlorwasserstoffsäure ganz angefüllt, dann luftdicht mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine sehr lange Thermometerröhre ging. Das entgegengesetzte Ende der gebogenen Röhre tauchte in eine gefärbte Flüssigkeit. Beim langsamen Erkalten, wobei die Krystallisation der arsenichten Säure unter sehr starker und glänzender Lichterscheinung stattfand, stieg langsam, aber gleichförmig die gefärbte Flüssigkeit in die Thermometerröhre, ohne daß bei diesem Steigen ein Schwanken derselben bei aller Aufmerksamkeit beobachtet werden konnte.

Auch selbst durch die thermoelektrische Kette konnte in der Auflösung der glasartigen arsenichten Säure keine freiwerdende Wärme entdeckt werden. Es wurden dazu zwei an einander gelöthete Wismuth- und Antimonstäbe angewandt, dieselben in die Auflösung getaucht, und die Metalle durch einen Multiplicator mit der Magnetsadel

1) Merkwürdig und nicht gut erklärbar ist es, daß das Eisenoxyd als Eisenglanz, welcher durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden kann, bei einem größeren Werthe obigen Products als Corund und Saphir doch die Form derselben annehmen kann.

verbunden, an welcher indessen keine Schwankungen wahrgenommen werden konnten, während in der Auflösung sich Krystalle unter starker Lichterscheinung bildeten.

Der Unterschied in der specifischen Wärme in der glasartigen und porcellanartigen arsenichten Säure, wie sie De la Rive und Marcet angegeben haben, ist aber auch zu gering, als dafs die Wärme, welche bei der Krystallisation der Säure frei wird, hätte wahrgenommen werden können. Selbst wenn die beschriebenen Versuche gezeigt hätten, dafs eine geringe Menge Wärme bei der Krystallisation frei geworden wäre, so hätte doch die Frage wohl noch erst beantwortet werden müssen, ob die blofse Krystallisation nicht schon diese Erscheinung bewirkt hätte.

In jedem Falle scheint die glänzende Lichterscheinung, welche bei der Krystallisation der glasartigen arsenichten Säure sich zeigt, nicht in einem Verhältnisse mit dem geringen Unterschiede in der Wärmecapacität zu stehen, welche bei den beiden Modificationen der arsenichten Säure nach den Versuchen von De la Rive und Marcet stattfindet.

Aber dasselbe scheint auch bei den Oxyden stattzufinden, welche beim Erhitzen eine starke und glänzende Feuererscheinung zeigen. Denn diese kann nach einigen Versuchen, die ich darüber angestellt habe, nicht durch ein plötzliches Freiwerden von Wärme erklärt werden.

Ich habe diese Versuche mit dem Chromoxyd angestellt, das die Feuererscheinung beim Erhitzen besonders stark zeigt. Ich hatte schon früher bemerkt, dafs, wenn der Versuch in einem dünnen Platintiegel angestellt wurde, dieser während der Feuererscheinung nicht in ein stärkeres Glühen kam, als unmittelbar vor der Erscheinung.

Ich umgab eine hohle Platinkugel, an welche eine



dünne Platinröhre angelöthet war, mit einer bedeutenden Menge von Chromoxyd. Die Platinröhre war mit einer sehr langen gebogenen Thermometerröhre verbunden, welche in eine gefärbte Flüssigkeit tauchte. Das Oxyd wurde durch eine gleichmäßige Hitze zum schwachen Glühen gebracht, aber während die Feuererscheinung stattfand, konnte nicht bemerkt werden, daß mehr Luftbläschen durch die Flüssigkeit stiegen, als unmittelbar vor und nach der Erscheinung.

Dieser Versuch, mehrmals wiederholt, gab dasselbe negative Resultat. Es wurde ferner statt der Platinkugel eine Silberkugel angewandt, aber auch durch diese war ich nicht im Stande während der Feuererscheinung eine nur etwas heftigere Entwicklung von Luftbläschen in der Flüssigkeit bemerken zu können. — Wurde hingegen dieselbe Platin- oder Silberkugel mit einer Mengung umgeben, welche bei einer gewissen Erhitzung eine plötzliche Feuererscheinung unter starker Wärmeentwicklung zeigte, so konnte diese an der weit stärkeren Luftentwicklung sehr leicht wahrgenommen werden. Es wurde hierzu ein Gemenge von Salpeter mit Kohlenpulver angewandt, das, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, bei der eintretenden Feuererscheinung nicht nur, wie zu erwarten war, eine weit stärkere Luftentwicklung hervorbrachte, sondern auch den Platintiegel, in welchem der Versuch geschah, zum stärkeren sichtlichen Glühen brachte, was beides bei der Anwendung des Chromoxyds nicht erfolgte.

Wurde Chromoxyd mit sehr dünnem Silberblech geschichtet und bis zur Entstehung der Feuererscheinung geglüht, so konnte durch dieselbe das Silber nicht einmal bis zum anfangenden Schmelzen gebracht werden; es fand sich nach dem Versuche völlig in der Form unverändert in dem Oxyde. Antimon erlitt zwar auf ähnliche Weise eine anfangende Schmelzung, die aber nur durch's Erhitzen, nicht durch die Feuererscheinung her-

vorgebracht wurde; denn bei derselben Hitze verhielt sich Antimon mit geglühtem Chromoxyd eben so. — Wird übrigens Antimon, so wie auch Zink mit Chromoxyd gemengt, so zeigen nur die Theile des Oxyds die Feuererscheinung, welche von den Metallen am entferntesten sind, nicht aber die Theile, welche mit den Metallen in näherer Berührung sich finden.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Lichtentwicklung bei der Krystallisation einiger Salze mit der analog oder vielmehr identisch zu seyn scheint, welche einige Oxyde und Mineralien bei einem nicht sehr starken Erhitzen zeigen. Bei beiden scheint die starke Lichterscheinung nicht in einem Verhältniß zu der Veränderung in der Wärmecapacität zu stehen, welche jene Substanzen vor und nach der Krystallisation und nach dem Erhitzen zeigen.

Man kann, wenn das Chromoxyd bis zur Feuererscheinung erhitzt worden ist, in demselben unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur wahrnehmen, obgleich dasselbe wohl von derselben Modification, wie das krystallisirte Chromoxyd ist, das Wöhler durch's Erhitzen des chromsauren Chromchlorids erhalten hat. Auch die bis zum Entstehen der Feuererscheinung geglühte Titansäure zeigt unter dem Mikroskope nichts deutlich Krystallinisches, obwohl sie in allen ihren Eigenschaften, selbst auch in der Farbe, mit dem in der Natur krystallisirt vorkommenden Rutil übereinkommt.

Die Lichterscheinungen, welche man bei der Krystallisation gewisser Salze und beim Erhitzen gewisser Oxyde wahrnimmt, können wir, nach den aus dieser Abhandlung hervorgehenden Resultaten, dem Uebergang aus einer Modification in eine andere, isomere, oder vielmehr dem Uebergang aus einem unkrystallinischen Zustand in den krystallinischen zuschreiben. Wir wissen, daß ein solcher Uebergang unter Umständen, bei denen keine Lichtentwicklung wahrgenommen werden

kann, mit einer Entwicklung von Wärme begleitet ist. Das merkwürdigste Beispiel dieser Art ist die Beobachtung von Graham, daß geschmolzener Zucker, bis zu 105° F. abgekühlt, plötzlich bis zu 175° F. sich erhitzt, wenn man ihn rasch und öfter auszieht, wodurch er krystallinisch wird <sup>1)</sup>). Eben so entwickelt sich beim Erkalten des geschmolzenen zweifach-arseniksauren Natrons, das dadurch undurchsichtig und krystallinisch wird, bemerkbar mehr Wärme als dieß beim Erkalten des geschmolzenen zweifach-phosphorsauren Natrons der Fall ist, das nach dem Schmelzen ein farbloses Glas bleibt.

Es kann hierbei wohl die Frage entstehen, ob unter gewissen Umständen die Lichtentwicklung gleichsam ein Aequivalent für die Wärmeentwicklung seyn könnte: Licht und Wärme entstehen in den meisten Fällen gemeinschaftlich, und die Entwicklungen des Lichts sind gewöhnlich von denen der Wärme begleitet. Aber man kennt Lichtentwicklungen, die nur von einer geringen Wärme begleitet sind, wie z. B. die Phosphorescenzen, und wiederum können Körper bei schwacher Lichterscheinung eine hohe Temperatur annehmen. Und so mögen die Lichterscheinungen, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, zu denen gehören, die von einer nicht bemerkbaren Wärmeentwicklung begleitet sind, und die deshalb keine bedeutende Veränderung in der Wärmecapacität hervorbringen.

Ich habe einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob die Lichterscheinungen bei der Krystallisation mit Zeichen von freier Elektrizität begleitet sind. Ich bediente mich dazu des von Fechner verbesserten Bohnenberger'schen Elektrometers <sup>2)</sup>, auf dessen Kupferplatte ich eine Platinschale stellte, die eine heiße Auflösung der glasartigen arsenichten Säure in Chlorwasser-

1) *Elements of Chemistry*, p. 43.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 231.

stoffsäure enthielt. Während der Krystallisation, die unter starker Lichterscheinung stattfand, konnte keine Divergenz der Goldblättchen wahrgenommen werden.

V. *Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur;*

von F. Wöhler.

(Mitgetheilt vom Verfasser.)

Die Seltenheit des Körpers, welcher den Gegenstand der folgenden Untersuchung ausmacht, stellte der Vollen-  
dung derselben ein Hinderniß entgegen, dessen Beseiti-  
gung nicht in meiner Gewalt stand. Dieser Umstand  
möge die Unvollständigkeit dieser Arbeit, die noch viele  
Fragen unbeantwortet, noch manchen Zweifel übrig läßt,  
entschuldigen. Ich würde mich zu ihrer Publication nicht  
entschlossen haben, wenn nicht die erhaltenen Resultate,  
so fragmentarisch sie sind, Verhältnisse von sehr merk-  
würdiger und, wie mir scheint, eigenthümlicher Art aus-  
wiesen, deren vorläufige Kenntniß vielleicht veranlassen  
wird, ähnliche Verwandlungsvorgänge bei anderen Kör-  
pern aufzusuchen, deren Vorkommen für ein erschöpfen-  
des Studium keine Schwierigkeit haben kann. Jedenfalls  
behalte ich mir vor, diese Untersuchung zu ergänzen,  
sobald ich durch den Besitz von neuem Material, das  
sich glücklicherweise wieder in den Braunkohlen zu Ar-  
tern zu zeigen anfängt, dazu in den Stand gesetzt seyn  
werde. Vielleicht giebt übrigens das neue Interesse, wel-  
ches diese Säure durch das zu beschreibende Verhalten  
erlangt hat, einen Beweggrund mehr zur Aufsuchung und  
Entdeckung eines Verfahrens, sie künstlich hervorzubrin-  
gen. Unter den vielen Versuchen indessen, die ich in

dieser Hinsicht angestellt habe, namentlich mit der Bernsteinsäure, die sich nur um 2 Aequivalente Wasserstoff, die sie enthält, von ihr unterscheidet, hat keiner der Erwartung entsprochen. Auch habe ich mich durch Versuche überzeugt, daß sie nicht etwa in unsichtbarer Form, wie man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen durfte, in den Braunkohlen von Artern eingemischt enthalten ist. — Ich habe es für angemessen gehalten, bei dieser Gelegenheit für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passenderen Namen *Mellithsäure* (zusammengezogen aus μέλι und λίθος) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird.

Ich will einige Worte über die Säure selbst vorausschicken, da dadurch einige frühere Angaben berichtet werden, die Zusammensetzung der krystallisirten Säure auch früherhin nicht bekannt gewesen ist. Die Zersetzung des Honigsteins geschieht bekanntlich am besten mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassung von Thonerde, im Ammoniaksalz auf. Diese Thonerde behält indessen nach dem Auswaschen und Trocknen kohlensaures Ammoniak in Verbindung zurück; sie enthält außerdem eine kleine Menge durch das Ammoniaksalz nicht ausziehbarer Mellithsäure, ohne Zweifel in Gestalt eines sehr basischen Salzes. Löst man sie in Salpetersäure auf, und läßt die gesättigte, durch gelinde Abdampfung concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzen sich daraus sehr kleine, aber sehr scharfe und glänzende, theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle ab, welche in Wasser ganz unlöslich sind. Sie enthalten keine Salpetersäure; beim Erhitzen verhalten sie sich vollkommen wie mellithsaure Thonerde. Die Analyse und die nähere Betrachtung ihrer Form zeigte, daß sie in der That nichts

anderes sind, als wieder gebildeter Honigstein  $= \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_4\text{O}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Sie sind theils Octaëder mit Abstumpfungen aller Ecken, theils Octaëder, blofs mit abgestumpften Grundecken, und oft mit so vergrößerter Abstumpfungsfläche, dafs daraus ganz die Form des Hyacinths entsteht.

Das mellithsaure Ammoniak verliert schon beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und verwandelt sich in ein saures Salz. Hat man daher den Honigstein in der Siedhitze mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, so geschieht es leicht, dafs die Auflösung saures Salz, und dieses dann Thonerde aufgelöst enthält, die bei der Darstellung des Blei- oder Silbersalzes in diese mit übergeht. Bei der Abscheidung aus diesen wird die Säure dann thonerdehaltig, was man um so eher übersieht, da sie dann besser zu krystallisiren scheint. Bei der Analyse gab sie in diesem unreinen Zustande fast doppelt so viel Wasser, als die reine Säure. Man mufs daher bei der Darstellung des Ammoniaksalzes dieses vor Allem thonerdefrei zu erhalten suchen, was man dadurch erreicht, dafs man seine Auflösung, zur Entfernung des überschüssigen kohlen sauren Ammoniaks, längere Zeit im Sieden erhält, dann wieder mit kaustischem Ammoniak sättigt, von der Thonerde abfiltrirt, das Salz krystallisiren läfst und durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak, reinigt. — Das saure Ammoniaksalz ist viel leichter löslich, als das neutrale; mischt man zu seiner concentrirten Lösung Ammoniak, so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma von neutralem Salz.

Zur Isolirung der Säure bereitet man sich das Blei- oder das Silbersalz. Ersteres zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, deren Ueberschufs sich von der Mellithsäure abdunsten läfst. Sie ist sehr löslich und krystallisirt erst in sehr concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen

Krystallnadeln verwebten, seideglänzenden Masse. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefäße erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste aber wird zerstört.

Die krystallisirte Mellithsäure verliert beim Erhitzen bis gegen  $200^{\circ}$  kein Wasser. Sie enthält aber, wie die Analyse zeigte, 1 At. oder 15,66 Proc. basisches Wasser; sie ist also  $H_2O + C_4O_3$ .

0,360 Grm. Säure gaben 0,552 Kohlensäure und 0,059 Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff	305,74	42,58	42,38
3 - Sauerstoff	300,00	41,76	41,24
1 - Wasser	112,48	15,66	16,38
	<hr/> 718,22	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Ich habe früher angegeben <sup>1)</sup>, daß aus der Auflösung des neutralen mellithsauren Kalis durch Salpetersäure ein sehr schwer lösliches saures Salz gefällt werde, welches in unsymmetrischen sechsseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prismas gerade aufgesetzten Zuschärfung, krystallisirt erhalten werden könne. Ich habe später gefunden, daß dieses Salz keineswegs das eigentliche saure Salz, sondern daß es, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, eine constante Verbindung desselben mit einer bestimmten Proportion salpetersauren Kalis ist. Mit Schwefelsäure entwickelt es Dämpfe von Salpetersäure; beim Erhitzen bläht es sich außerordentlich auf, indem es dabei, unabhängig vom Luftzutritt, ein Verglimmen zeigt. Bei  $150^{\circ}$  getrocknet, verlor es, ohne zu zerfallen, 7 Proc. Wasser.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. VII S. 332.

In drei Versuchen gab es 30,7 — 30,8 — 29,7 Proc. Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben zwei Analysen 25,338 und 25,279 Kohlensäure und 11,38 und 12,25 Wasser. Hieraus läßt sich folgende Zusammensetzung berechnen:

	Berechnet.		Gefunden.
1 At. salpetersaures Kali	13,2	} =	30,7 Kali 30,4
4 - zweifach-melliths. Kali	75,1		25,4 Kohlenstoff 25,3
10 - Wasser	11,7		11,8
	<hr/> 100,0.		

In der Wärme verliert das Salz 7 Proc. oder 6 At. Wasser, die übrigen 4 Atome sind nicht ohne Zersetzung des Salzes abscheidbar. Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel  $\text{KO}, \text{N}_2\text{O}_5 + 4(\text{KOM} + \text{H}_2\text{OM}) + 6\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt werden. Es ist ein bemerkenswerther Umstand, daß es vorzugsweise salpetersaure Salze sind, welche die sonderbaren Verbindungen dieser Art hervorbringen; es gehören hierzu die Verbindungen von salpetersaurem Kali mit Kalium-Sulfowolframat (Berzelius) und die von salpetersaurem Silber mit Cyanüren.

Das eigentliche zweifach-mellithsaure Kali ist ein Salz von ganz anderer Beschaffenheit. Ich erhielt es durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit Kali. Es ist viel leichter löslich, als das eben beschriebene, und bildet ansehnlich grofse, durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser, und wird milchweifs, ohne zu zerfallen. Aus seiner Auflösung wird durch Salpetersäure das salpeterhaltige Salz gefällt.

100 Th. dieses Salzes, bis zu  $180^\circ$  erhitzt, gaben 17,93 Wasser.

0,347 Grm. durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,154 schwefelsaures Kali, also 23,99 Proc. Kali.



0,524 gaben bei der Analyse mit Kupferoxyd 0,486 Kohlensäure, also 25,64 Proc. Kohlenstoff, entsprechend 51,06 Mellithsäure; außerdem 23,85 Proc. Wasser.

Hiernach ist das Salz zweifach-mellithsaures Kali mit 5 At. Wasser, und besteht nach der Rechnung aus:

		Gefunden.
1 At. Kali	24,96	23,99
2 - Mellithsäure	51,25	51,06
5 - Wasser	23,79	23,85
	<hr/>	
	100,00.	

In der Wärme gehen daraus  $\frac{4}{3}$  des Wassers weg und es bleibt 1 At. zurück, das sich erst bei der Zerstörung der Säure zeigt, das Salz ist also



Die Formen dieses und des vorübergehenden Salzes verdienen wohl näher bestimmt und mit einander verglichen zu werden; vielleicht haben beide dieselbe Form, und zwar die des Salpeters. Man könnte das salpeterhaltige Salz als zweifach-mellithsaures Kali betrachten, worin das 1 At. salpetersaure Kali ein Aequivalent wäre für 10 At. Krystallwasser.

Ich komme nun zu dem sehr merkwürdigen Verhalten des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Bis zu 150° erhitzt, verliert dasselbe viel Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige organische Körper, von denen der eine wenigstens entschieden eine Säure ist, und als saures Ammoniaksalz mit dem andern, der in Wasser ganz unlöslich ist, gemengt zurückbleibt. Es ist dieß, wie ich glaube, das erste Beispiel der Erzeugung einer stickstoffhaltigen organischen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Diese Umwandlung ist sehr leicht zu bewirken in einem Oelbade, worin man das fein geriebene Salz, auf einer Porcellanschale dünn ausgebreitet, mehrere Stun-

den lang und unter öfterem Umrühren, in einer Temperatur zwischen  $150^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  erhält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die Ammoniakentbindung beginnt schon bei  $100^{\circ}$ . Uebersteigt die Temperatur  $160^{\circ}$ , so entstehen secundäre Producte, die das Resultat verwirren. Es ist auffallend, jedoch leicht erklärbar, daß eine concentrirte Auflösung von mellithsaurer Ammoniak, in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre mehrere Stunden lang selbst bis zu  $200^{\circ}$  erhitzt, durchaus keine Veränderung erleidet.

Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein bläsgelbliches Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weissen Körper, der ungelöst zurückbleibt, und in ein Ammoniaksalz, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, läßt die Lösung abfließen und wäscht dann den weissen Körper mit Hülfe der Waschflasche so lange mit Wasser aus, bis das durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Es ist hiezu sehr langes Auswaschen erforderlich, und zwar mit kaltem Wasser, weil durch heisses der weisse Körper, wenn auch nur sehr langsam, verändert wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das neue Ammoniaksalz in Gestalt einer weissen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

In Bezug auf die gleich anzugebenden Eigenschaften schlage ich für den weissen unlöslichen Körper, als einer Art von Amid, den Namen *Paramid*, und für die Säure im Ammoniaksalze den Namen *Euchronsäure* vor (von *εὐχροος*, von schöner Farbe).

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmählig gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Mit Wasser gerieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weisser Thon aus; auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Was-

ser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heißer Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium, und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur zu hoch gestiegen, so enthält es nachher von diesem bitteren Körper eingemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen läßt. — Es war leicht zu finden, daß das Paramid nicht Oxamid war.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterläßt nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der größten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf das Paramid einwirken läßt. Man erhält eine sehr saure Auflösung, die nichts anderes enthält, als saures mellithsaures Ammoniak.

Hieraus ging hervor, daß zwischen dem Paramid und dem mellithsauren Ammoniak eine ähnliche Beziehung in der Zusammensetzung bestehen müsse, wie zwischen den Amiden und den correspondirenden Ammoniaksalzen. Es konnte dadurch entstanden seyn, daß von 2 At. mellithsaurem Ammoniumoxyd  $= C_8H_{16}N_4O_8$ , 1 Aeq. Ammoniak und 4 Aeq. Wasser, d. h. noch einmal so viel, als das Salz gebildet enthält, weggegangen waren. Der Rest ist dann  $C_8H_2N_2O_4$ . Die Analysen haben gezeigt, daß dies in der That die Zusammensetzung des Paramids ist, obgleich diese Erklärung seiner Bildung, da sie die zugleich entstehende Euchronsäure unberücksichtigt läßt, nicht ganz exact ist, und es nur unter der

Voraussetzung seyn kann, daß Euchronsäure und Paramid gleiche Zusammensetzung haben.

I.	0,374	Paramid	gaben	{	0,683 Kohlensäure
				{	0,052 Wasser
II.	0,366	-	-	{	0,680 Kohlensäure
				{	0,064 Wasser
III.	0,372	-	-	{	0,695 Kohlensäure
				{	0,050 Wasser.

Bei einer qualitativen Stickstoffbestimmung wurden Stickgas und Kohlensäuregas genau in dem Verhältniß von 1 : 8 erhalten. Diese Data geben folgende Zusammensetzung :

	Berechnet.	I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff	50,916	50,48	51,37	51,65
2 - Wasserstoff	1,039	1,54	1,93	1,49
2 - Stickstoff	14,740			
4 - Sauerstoff	33,305			
	<u>100,000.</u>			

Die wichtigste Controle für die Richtigkeit dieser Zusammensetzung war das Verhalten zu Wasser; war sie richtig, so mußte es gerade auf verwandelt werden in zweifach-mellithsaures Ammoniak. Der Versuch hat gezeigt, daß dies in der That der Fall ist. Bei der Einwirkung von Wasser treten zu 1 At. Paramid die Elemente von 2 At. Wasser, und bilden damit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure. Dies geschieht jedoch nur mit Wasser von 200°. Bei 100° geht diese Umwandlung nicht allein sehr langsam, sondern auch nur partiell vor sich, und es bildet sich zugleich euchronsaureres Ammoniak, welches sich dann bei dieser Temperatur unverändert erhält. Es war vorauszusehen, daß die Alkalien dieselbe Verwandlung veranlassen würden; indessen geschieht sie durch diese ebenfalls nicht augenblicklich, sondern das Paramid scheint sich anfangs oder

wenn

wenn kein Ueberschufs von Base vorhanden ist, unverändert damit zu verbinden. Denn übergießt man Pulver von Paramid mit Kali oder Ammoniak, so verändert es sogleich sein Ansehen; es wird voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure, wenn man sie sogleich zumischt, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit, ein weißes, unkrystallinisches Pulver gefällt, welches unverändertes Paramid ist. Läßt man aber die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt. Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber, und dann findet man in der Auflösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandlung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsaurer Ammoniaks sich unverändert zu erhalten. — Mit der so wieder gebildeten Mellithsäure wurde das krystallisirte Ammoniaksalz und das Silbersalz dargestellt, letzteres analysirt und die Säure daraus abgeschieden.

Es war möglich, daß das Paramid gebundenes Wasser enthielt, daß es also eigentlich ein wasserstofffreier Körper wäre  $=C_8N_2O_3 + H_2O$ . Zur Beantwortung dieser Frage wurde in sehr verdünntes kaustisches Ammoniak Paramid, um die Bildung von Euchronsäure möglichst zu verhüten, auf einmal in großem Ueberschufs geschüttet, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entstand ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildete. Bei  $150^\circ$  getrocknet, wurde diese Verbindung rein gelb, und gab nach dem Verbrennen 51,22 Proc. Silber = 55,01 Silberoxyd. Diefß giebt für das Paramid das Atomgewicht = 1187 (das berechnete = 1201). Wäre

1 At. Wasser weggegangen, so würde das Atomgewicht zu 1088,5 ausgefallen seyn.

0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 Kohlensäure und 0,042 Wasser, d. h. der an das Silberoxyd gebundene Körper enthielt 51,22 Proc. Kohlenstoff und 1,81 Wasserstoff.

Wird die Silberverbindung bis zu 200° erhitzt, so wird sie rein braun, verliert auch an Gewicht; es geht aber kein Wasser, sondern Ammoniak weg. Sie hinterläßt dann 52,74 Proc. Silber. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so zersetzt sie sich ganz ruhig, indem sie sich schwärzt und Blausäure entwickelt. Diefs zeigt, dafs bei keiner Temperatur der Wasserstoff ohne die gänzliche Zerstörung des Paramids ausgeschieden werden kann.

*Euchronsäure.* Es wurde erwähnt, dafs die Masse, die nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks bis zu 150° zurückbleibt, durch Wasser in Paramid und in ein lösliches Ammoniaksalz zerlegt wird. Dieses Salz ist saures euchronsaures Ammoniak. War die Zersetzung nicht vollständig, so enthält es saures mellithsaures Ammoniak; war die Temperatur höher gestiegen, so ist es gelb und enthält den gelben bitteren Körper. Es setzt sich in kaum krystallinischen weissen Rinden ab, ist in kaltem Wasser nur wenig und nur sehr langsam löslich und reagirt stark sauer.

Um die Säure daraus abzuscheiden, löst man es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung, noch heifs, mit Salzsäure oder Salpetersäure. So wie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers abzuscheiden: nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heifsem Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung kann sie in kleinen, aber bestimmbaren Krystallen erhalten wer-

den. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoben vierseitigen Prismen, die mehrentheils auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie Cremor tartari. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Sie scheint bei ungleichen Temperaturen gerade Bruchtheile vom ganzen Wassergehalte zu verlieren; zuweilen erhält man sie in gelblichen gröfseren Krystallen, die auch in der Form von den farblosen verschieden zu seyn scheinen. Aber dann findet man stets Spuren von Ammoniak darin, und es sieht fast aus, als ob sie bei der Krystallisation aus einer salmiakhaltigen Flüssigkeit den Salmiak theilweise zersetzen könne. Bei 200° verliert sie alles Wasser, welches sie ohne Zersetzung abgeben kann.

0,462	Euchronsäure	gaben	0,050	Wasser	=	10,82	Proc.
0,174	-	-	0,018	-	=	10,34	-
0,386	-	-	0,042	-	=	10,88	-
0,203	-	-	0,021	-	=	10,34	-

Die berechnete Wassermenge, die sie bei 200° verliert, ist 10,49 Proc. und beträgt 2 Atome.

Sie läfst sich dann bis zu wenigstens 280° erhitzen, ohne weitere Veränderung. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich, wie beim Paramid, Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man aber krystallisirte Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lauge nicht hinreichenden Menge Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis zu 200°, so löst sie sich vollständig auf, ohne sich beim Erkalten abzusetzen

denn sie ist nun in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt.

Unter allen bekannten organischen Körpern ist die Euchronsäure durch ihr merkwürdiges Verhalten zu metallischem Zink ausgezeichnet. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, daß sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, daß er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine in's Rothe, ungefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiß, und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Er verhält sich also vollkommen so, wie es Berzelius beim farblosen Indigo entdeckt hat, nur umgekehrt in Bezug auf die Farbe. Dieses Verhalten der Euchronsäure sieht demnach ganz wie ein Reductionsproceß aus, und höchst wahrscheinlich ist der blaue Körper eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals dieser Säure. Man könnte ihn dann *Euchronoxyd* nennen, das Radical also *Euchron*. Zu meinem größten Bedauern war es mir, aus gänzlichem Mangel an Material, unmöglich, weitere Untersuchungen über das Verhalten und die Natur des Euchrons



vorzunehmen, welches, wie man sieht, Verhältnisse von theoretischer Wichtigkeit darzubieten verspricht. Nur sein ausgezeichnetes Verhalten zu Alkalien kann ich noch angeben. In Ammoniak, so wie in kaustischem Kali, löst es sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansäuren Kali oder vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Auflösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, daß die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und daß es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugießen, um sie vollkommen farblos zu machen. — Läßt man Platin, in galvanischer Combination mit Zink, in eine Auflösung von Euchronsäure tauchen, so scheint die Bildung des Euchrons nicht vor sich zu gehen; sie tritt aber augenblicklich ein und giebt sich durch die Purpurfarbe am Platin zu erkennen, sobald man die Säure mit Ammoniak sättigt.

Eine andere Bildungsweise des Euchrons findet durch Eisenoxydulsalze statt. Vermischt man Eisenchlorürlösung mit aufgelöster freier Euchronsäure, so wird diese nicht verändert; fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von großer Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; so wie er an die Luft kommt nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. In Salzsäure ist er ohne Farbe vollständig löslich; Manganchlorür und Zinnchlorür zeigen keine ähnliche Wirkung. Ich habe bereits angeführt, daß das Paramid, in Alkalien aufgelöst, im ersten Augenblicke die Reactionen der Euchronsäure zeigt; es giebt mit Zink Purpur und mit Eisenchlorür die veilchenblaue Verbindung. Läßt man die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen oder erhitzt sie, so kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein; die aus dem Paramid anfänglich gebildete Euchronsäure

ist dann, unter Ammoniakbildung, in Mellithsäure übergegangen.

Es ist hervorzuheben, dafs sich bei der Bildung des Euchrons durch Einwirkung von Zink auf die siedende Lösung der Euchronsäure, ein Gas (Wasserstoffgas oder Ammoniakgas), jedoch in kaum bemerkbarer Menge, entwickelt. Dafs es frei wird, ist gewifs nur eine secundäre Erscheinung, die vielleicht mit dem Umstande zusammenhängt, dafs sich zugleich in der Flüssigkeit eine kleine Menge eines weifsen Pulvers niederschlägt, welches mellithsaures Zinkoxyd zu seyn scheint; wenigstens enthält es Zinkoxyd und riecht beim Erhitzen aromatisch, wie ein mellithsaures Salz.

Wenn es mir unmöglich war, die Vorgänge bei diesen Erscheinungen genauer zu erklären, so ist es mir wenigstens gelungen, wie ich glaube, die Zusammensetzung der Euchronsäure festzustellen. Die Bestimmung derselben war vor Allem von Wichtigkeit, weil sie den Schlüssel zur exacten Erklärung ihrer Bildung enthielt. Es wurde bereits erwähnt, dafs sie sich mit Wasser von  $200^{\circ}$  in Mellithsäure und Ammoniak verwandelt. Da das Paramid dieselbe Metamorphose erleidet, so mußte in der Zusammensetzung zwischen beiden Körpern eine einfache Beziehung obwalten; sie mußten entweder isomerisch seyn, und beide dann dieselben Quantitäten von Mellithsäure und Ammoniak hervorbringen, oder die relativen Quantitäten beider Producte mußten ungleich seyn. Ohne diese Controle wäre es mir, bei den geringen Mengen, die mir zur Untersuchung zu Gebote standen, unmöglich gewesen, die Zusammensetzung mit Wahrscheinlichkeit auszumitteln.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Euchronsäure wurde das Silbersalz und das Bleisalz dargestellt.

Das *Silbersalz* ist ein blafs schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von sal-

petersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf; aus einem solchen wieder klar gewordenen Gemische setzt sich aber dann das Silbersalz beim Erkalten ab. Es ist bemerkenswerth, daß sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, daß beim Filtriren der größte Theil durch das Papier geht. Vielleicht enthält es nun einen andern Körper; jedenfalls enthält es aber nach dieser Einwirkung des Ammoniaks noch Silber. Hat man zu einer siedend heißen Euchronsäurelösung nur so lange tropfenweise eine neutrale Silberlösung gemischt, als noch Trübung erfolgt, filtrirt dann und mischt zu der Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak, so erhält man einen höchst voluminösen schleimigen Niederschlag, der sich kaum abfiltriren läßt, und beim Auswaschen, wobei das Wasser höchst langsam durchgeht, sich theilweise wieder auflöst. Es scheint dieselbe Verbindung zu seyn. — Salzsäure scheidet aus dem euchronsäuren Silber die Euchronsäure wieder mit allen ihren Eigenschaften ab. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Salz ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwicklung eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das anfänglich aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Nach Verbrennung der Kohle bleibt das Silber ziemlich fest zusammengesintert zurück.

0,342 Grm. euchronsäures Silberoxyd, bei 170° getrocknet, gaben 0,198 Silber = 62,17 Proc. Silberoxyd.

0,396 Grm. euchronsäures Silberoxyd, bei 150° getrocknet, gaben 0,2985 Chlorsilber = 60,95 Proc. Silberoxyd.

0,393 Grm. euchronsäures Silberoxyd, bei 200° getrocknet, gaben 0,230 Silber = 62,85 Proc. Silberoxyd.

Nimmt man die letzte Zahl, = 62,85, als die richtige und in dem Salz 1 At. Silberoxyd an, so wird

hiernach das Atomgewicht der Euchronsäure = 858. Die zweite giebt 930.

0,758 Silbersalz, bei  $160^{\circ}$  getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,558 Kohlensäure und 0,013 Wasser. Diefs beträgt 20,23 Proc. Kohlenstoff und 0,189 Proc. Wasserstoff (oder 1,71 Proc. Wasser), und zeigt, dafs im Silbersalz auf 1 At. Silber 6 At. Kohlenstoff enthalten seyn müssen.

Das *Bleisalz* wurde durch Vermischen einer siedend heifsen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten. Das Salz setzt sich erst beim Erkalten in mikroskopischen gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Wird die abgegossene Flüssigkeit bis zum starken Sieden erhitzt, so trübt sie sich, und setzt einen schweren, *weissen* Niederschlag ab, der mellithsaures Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wirkt also hier, wie die Alkalien.

0,220 euchronsaures Bleioxyd verloren, nach dem Erhitzen bis zu  $160^{\circ}$ , 0,025 Wasser = 11,36 Proc.

0,195 wasserfreies Salz gaben nach dem Verbrennen 0,0827 Bleioxyd oder 42,41 Proc. Diefs giebt 1893 oder ungefähr ein doppelt so hohes Atomgewicht, als das Silbersalz gab, und zeigt, dafs entweder letzteres 2 At. Silberoxyd, oder das Bleisalz auf 1 At. Base 2 At. Säure enthält.

Erst nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, fand ich, dafs beide Salze, die ich nach dem Erhitzen bis zu  $150^{\circ}$  —  $160^{\circ}$  für wasserfrei hielt, in der That noch Wasser enthalten, welches erst bei einer Temperatur weggeht, wobei die Säure selbst zersetzt zu werden anfängt. Es mangelte mir nun aber an Material, um die Analysen mit Rücksicht hierauf zu wiederholen. Nur beim Silbersalz hatte ich zuletzt gefunden, dafs 0,4015 Grm. bereits, bei  $150^{\circ}$  getrocknet, bei  $200^{\circ}$  noch 0,0085 oder 2,11 Proc. Wasser verloren. Der nach der gleich anzugebenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt

2,38, woraus hervorgeht, daß schon bei  $150^{\circ}$  das Salz angefangen hatte, Wasser zu verlieren. Hieraus sind die Differenzen in den obigen Analysen des ungleichen Temperaturen ausgesetzten Silbersalzes erklärlich.

Die Analyse der freien, zuvor bis zu  $200^{\circ}$  erhitzten Euchronsäure gab folgende Resultate:

I. 0,253 gaben	{	0,448 Kohlens. = 48,96 Proc. Kohlenstoff
	{	0,040 Wasser = 1,75 - Wasserst.
II. 0,197 -	{	0,374 Kohlens. = 48,70 - Kohlenstoff
	{	0,027 Wasser = 1,51 - Wasserst.
III. 0,313 -	{	0,547 Kohlens. = 48,32 - Kohlenstoff
	{	0,040 Wasser = 1,41 - Wasserst.

Bei einer Stickstoffbestimmung, die nur einmal, und zwar mit einer gelben, also wahrscheinlich ammoniakhaltigen Säure gemacht, und die auch sonst nicht ganz tadellos ausgeführt wurde, gaben 0,202 Säure 17,49 C.C. Stickgas bei  $0^{\circ}$ , also 10,98 Proc. Stickstoff.

Diese Resultate scheinen mir, wenn man dabei die Bildungsweise der Euchronsäure und Verhalten zu Wasser bei  $200^{\circ}$  in Betracht zieht, nur mit der Zusammensetzung  $= C_{12} N_2 O_6$  vereinbar zu seyn.

Ihr Atomgewicht ist dann  $= 1694,29$ . Das aus dem Bleisalz abgeleitete Atomgewicht, wenn man 1 At. Wasser abzieht, ist  $= 1781$ , das aus dem bei  $150^{\circ}$  getrockneten Silbersalz berechnete, wenn man es verdoppelt und 1 At. Wasser abzieht,  $= 1747$ . Ich habe schon oben den Grund der mangelnden besseren Uebereinstimmung angegeben. Er gilt auch für die 1,71 Proc. Wasser, die bei der Analyse des Silbersalzes mit Kupferoxyd erhalten wurden.

Das wasserfreie Silbersalz ist dann  $2AgO + C_{12} N_2 O_6$ , das wasserhaltige  $= 2AgO + C_{12} N_2 O_6 + H_2 O$  und enthält 2,38 Proc. Wasser.

Das bei  $150^{\circ}$  getrocknete Bleisalz ist  $PbO, C_{12} N_2 O_6 + H_2 O$ , und enthält nach der Rechnung 43,56 Proc. Blei-

oxyd. Die Analyse gab 42,41. Das krystallisirte, unverwitterte dagegen ist  $\text{PbO}, \text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{N}$ . Nach der Rechnung verliert es beim Erhitzen  $\frac{4}{5}$  des Wassers oder 12,32 Proc. Der Versuch gab 11,36.

Die bis  $200^\circ$  erhitze Euchronsäure ist  $= 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ , die krystallisirte enthält außerdem noch 2 At. Wasser, die beim Erhitzen weggehen und nach der Rechnung 10,48 betragen. Das Mittel von vier Versuchen gab 10,59.

Hiernach erhält man dann folgende Zusammenstellungen <sup>1)</sup>:

Das wasserfreie Silbersalz.

		Berechnet.	Gefunden.
2 AgO	2903,22	63,14	62,85
C <sub>12</sub>	917,25	19,95	20,23
N <sub>2</sub>	177,04		
O <sub>6</sub>	600,00		
	4597,51.		

*Euchronsäure bis zu  $200^\circ$  erhitzt*  $= 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
12 At. Kohlenstoff	917,25	47,79	48,96	48,70	48,32
2 - Stickstoff	177,04	9,23	—	—	10,98
6 - Sauerstoff	600,00	31,26	—	—	27,93
2 - Wasser	224,96	11,72	15,81	13,70	12,77
	1919,25	100,00			100,00

Das am meisten abweichende Resultat der Analyse I verdient am wenigsten Vertrauen, weil dazu eine gelb-

1) In dem in den Göttingischen gelehrten Anzeigen, No. 5, 1841, enthaltenen Abdruck dieser Abhandlung ist die Zusammensetzung der Euchronsäure anders, als hier berechnet. Ich muß daher bemerken, daß die obigen Angaben, die sich auf neuere Versuche gründen, als die richtigen und allein gültigen zu betrachten sind.

liche, also jedenfalls nicht vollkommen reine Euchronsäure angewandt wurde.

Das euchronsaure Ammoniak, wie es nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks erhalten wird, müßte dann wahrscheinlich nach der Formel  $N_2 H_6, H_2 O + H_2 O, C_{12} N_2 O_6$  zusammengesetzt seyn. Ich habe es analysirt nach dem Erhitzen bis zu  $200^\circ$ , wobei es sich nicht verändert.

0,308 gaben  $\left\{ \begin{array}{l} 0,486 \text{ Kohlensäure} = 43,62 \text{ Proc. Kohlenstoff} \\ 0,081 \text{ Wasser} = 2,91 - \text{Wasserst.} \end{array} \right.$

Nach der Rechnung enthält es:

		Berechnet.	Gefunden.
12 At. Kohlenstoff	917,22	42,98	43,62
10 - Wasserstoff	62,39	2,92	2,91
4 - Stickstoff	354,08		
8 - Sauerstoff	800,00		
	<u>2133,69.</u>		

Die berechnete Zusammensetzung der wasserfreien Euchronsäure ist:

12 At. Kohlenstoff	917,22	54,138
2 - Stickstoff	177,04	10,449
6 - Sauerstoff	600,00	35,413
	<u>1694,26</u>	<u>100,000.</u>

Die Zersetzung des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur besteht dann darin, daß aus 7 Atomen des Salzes entstehen:

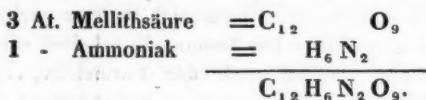
2 At. Paramid	$= C_{16} H_4 N_4 O_8$
1 - Euchronsäure	$= C_{12} N_2 O_6$
4 - Ammoniak	$= H_{24} N_8$
14 - Wasser	$= H_{28} O_{14}$

---

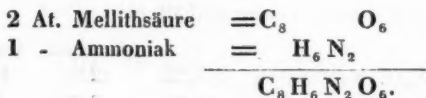
7 At. melliths. Ammon.  $= C_{28} H_{56} N_{14} O_{28}$ .

Bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von  $200^\circ$  in Mellithsäure und Ammoniak metamorphosirt

sich 1 At. Säure mit 3 At. Wasser ( $=C_{12}H_6N_2O_9$ ) zu 3 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.



Bei derselben Umwandlung des Paramids bilden die Elemente von 1 Atom Paramid und von 2 Atomen Wasser ( $=C_8H_6N_2O_6$ ) 2 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.



Auch stellt sich noch die andere Zusammensetzungsbeziehung zwischen Paramid und Euchronsäure heraus, dafs nämlich 3 At. Paramid,  $=C_{24}H_6N_6O_{12}$ , die Elemente von 2 At. Euchronsäure und 1 Aeq. Ammoniak enthalten, gleichsam als ob Paramid zweifach-euchronsaures Ammoniumoxyd gewesen wäre, welches 2 At. Wasser verloren hätte.

Es ist wahrscheinlich, dafs Paramid und Euchronsäure, für sich der Einwirkung einer begränzten höheren Temperatur ausgesetzt, ebenfalls wieder neue und merkwürdige Verwandlungsproducte erzeugen werden. Immer wenn man mellithsaures Ammoniak, oder Paramid, oder Euchronsäure bis zur Zerstörung erhitzt, erhält man ein tief grünes Sublimat und einen gelben, krystallinischen, bitteren Körper. Ehe ich die oben beschriebene einfache Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks bei  $150^\circ$  beobachtet hatte, unterwarf ich eine Portion des Salzes in einer Retorte der trocknen Destillation in einem Metallbad bei einer Temperatur zwischen  $300^\circ$  und  $350^\circ$ . In die Vorlage ging Wasser und Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures über, im Gewölbe der Retorte bildete sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes, und in



viel kleinerer Menge ein weißes, wollig krystallinisches Sublimat. Die Masse in der Retorte war verkohlt. Als sie mit Wasser behandelt wurde, konnte man darin grünlichgelbe, sehr glänzende Krystallnadeln unterscheiden, die aber von der übrigen Masse nicht mechanisch zu trennen waren. Beim Verdunsten hinterliefs das Wasser eine kleine Menge eines sauren Rückstandes. Die ganze Masse in der Retorte wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt, womit eine dunkel blaugrüne Auflösung entstand. Beim Erkalten schieden sich daraus feine, weisse Blättchen, jedoch nur in geringer Menge ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, schimmernde Masse bildeten. Diese verflüchtigte sich ohne Zersetzung zu einem wolligen Sublimat. — Die dunkelgrüne Lösung in Ammoniak, woraus sich diese Substanz abgesetzt hatte, gab bei der Sättigung mit Salzsäure einen dunkel blaugrünen, sich leicht aufschlammenden, schwer auswaschbaren Niederschlag. Der Menge nach schien er das wesentlichste Zersetzungsproduct zu seyn. Nach dem Trocknen bildete er eine glänzende, schwarze, sich leicht zerbröckelnde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver gab. Beim Erhitzen scheint sie nichts anderes als Kohle und Cyanammonium zu geben. Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich bald nachher kleine gelbe Krystalle ab, die ohne Zweifel mit den anfangs in der destillirten Masse beobachteten Krystallnadeln identisch und wahrscheinlich derselbe bittere Körper waren, den man nach zu starkem Erhitzen dem Paramid beigemenzt findet.

---

# VI. Ueber eine Pseudomorphose von Gyps; von W. Haidinger.

(Mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

**Z**u den interessantesten Forschungen in dem Gebiete der Mineralogie gehören ohne Zweifel diejenigen, welche sich mit dem Vorkommen einer Species in den Gestalten einer andern beschäftigen. Sie verbinden die reine Mineralogie durch chemische und geognostische Betrachtungen mit der fortschreitenden wahren Einsicht in die aufeinanderfolgenden Prozesse, welche bei der Bildung unseres Erdkörpers thätig waren.

Ich habe kürzlich einen sehr merkwürdigen Fall an einer längst bekannten Species beobachtet, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmacht, und der in mancher Beziehung Aufmerksamkeit verdient. Die Localität des Vorkommens ist Göfsling bei Weyer in Oberösterreich.

Die Krystallen ähnlichen Körper, welche aus einer andern Species bestehen, als die, welcher sie ursprünglich angehörten, sind hier in einen Mergelschiefer von grünlichgrauer Farbe eingewachsen. Ihre Form ist sehr unregelmässig; man kann sich dieselbe am leichtesten erklären, wenn man annimmt, daß sie ursprünglich die eines Hexaëders war, daß die Krystalle aber später, während der fortschreitenden Bildung in der Richtung senkrecht auf die schiefrige Structur des umgebenden Gesteines zusammengedrückt wurden. Wenn Taf. V Fig. 11 das Hexaëder vorstellt, so giebt es Beispiele, wie Fig. 12, wo die Zusammendrückung senkrecht auf die Fläche *a* ging, also noch alle Winkel rechte sind; es giebt aber auch solche, wie Fig. 13, wo der Winkel *ab* ein stumpfer ist, aber *ac* und *bc* = 90° bleiben; und endlich solche, wie Fig. 14, wo kein Winkel mehr ein rechter

ist. Man würde die Formen, ohne genauere Untersuchung, leicht in der angeführten Folge für niedrige, gerade oder schiefe rechtwinklig vierseitige Prismen, oder für flache Rhomboëder halten. An der Stelle der zusammengedrückten Kanten ist dann meistens ein scharfer Grat zu erkennen, wie dieses in Fig. 12, 13 und 14 angedeutet ist.

Wenn man diese ziemlich stark durchscheinenden röthlichweißen Körper entzweibricht, so entdeckt man auf den ersten Blick, als Ausfüllung des Kerns, Fig. 15, die großen, vollkommen theilbaren Individuen von Gyps, dem prismatoïdischen Euklas-Haloïde von Moh's, erstaunt aber billig bei dieser Bemerkung über die viel größere Härte der das Ganze einschließenden Haut, welche sich jedoch bei genauerer Betrachtung als aus Dolomit, dem makrotypen Kalk-Haloïde von Mohs, bestehend zeigt. Es sind eine Menge mikroskopisch kleiner glänzender Rhomboëder von der Form  $R+1$ , deren Axenkanten  $= 79^{\circ} 36'$  sind, die sich früher als der Gyps gebildet haben müssen, da sie sich in glatten glänzenden Flächen von demselben ablösen lassen. Bei näherer Betrachtung zeigen sich hin und wieder Stellen, wie bei c, Fig. 15, wo diese Haut durch die Fortbildung der Gyps-individuen gleichsam abgebrochen, von ihrer früheren Stelle verdrängt wurde.

Was waren aber die ursprünglichen hexaëdrischen Krystalle, von deren Substanz nun keine Spur mehr übrig ist? Die Aehnlichkeit der Pseudomorphose von Gölsling mit einem Vorkommen von Steinsalz in dem Salzthon der benachbarten Steinsalzformationen ist so groß, daß ich zuerst auch diese in Bezug auf den Geschmack prüfte, und erst durch den Mangel desselben auf ihre genauere Untersuchung geleitet wurde. Auch die Steinsalzkryrstalle zeigen diese Unregelmäßigkeit in der Gestalt ihrer Hexaëder, nur daß die der Pseudomorphosen noch stärker zusammengedrückt erscheinen.

Zur Erklärung der Bildung dieser Pseudomorphosen

dürfen wir also annehmen, daß sich erst Steinsalz-Hexäeder in Thon bildeten, diese durch Pressung, umgeben von einer, andere Stoffe, insbesondere schwefelsauren Kalk, enthaltenden Lösung, nach und nach ausgewaschen wurden, während welcher Zeit sich zuerst die Krystalle von Dolomit an der Stelle der Oberfläche der Salzkry-  
 stalle ansetzten, bis zuletzt, bei genugsamer Verdichtung der Lauge und Druck, die Gypsindividuen angeschossen sind.

Die Stücke, an welchen ich die vorgehenden Bemerkungen machte, wurden vor zwei Jahren von Hrn. Gustav Rösler bei Gelegenheit einer amtlichen Bereisung in der Nähe von Gößling, bei Weyer, in Oestreich angetroffen, und für das geognostische Museum der Hofkammer im Münz- und Bergwesen eingesendet. Ich verdanke ihm auch die Nachricht, daß sie in Massen von wenigen Lachtern Mächtigkeit und Erstreckung mit Jurakalk vorkommen. Sie sind insbesondere noch von Gyps begleitet, welcher letztere zum landwirthschaftlichen Behufe im Großen gewonnen wird; doch sind die geognostischen Verhältnisse überhaupt, besonders auch zu der in der Nähe vorkommenden Steinkohle, noch nicht mit vollkommener Deutlichkeit ausgemittelt.

Bei Gelegenheit der Vergleichung dieser Pseudomorphosen mit den Erscheinungen an den Steinsalz-Hexäedern im Salzthon, in der Sammlung der k. k. montanistischen Hofkammer habe ich noch mehrere analoge Fälle beobachtet, welche ich hier kürzlich erwähnen will.

Es ist natürlich zu fragen, wie es möglich sey, daß bei der Veränderung der äußeren Form durch Druck die Theilbarkeit nicht endlich auch aus dem rechten Winkel trete. Dieses geschieht nun freilich nicht, so wenig als die unregelmäßige äußere Form fernerhin der wahren Structur entspricht; aber der Druck veranlaßt, daß, was früher nur ein Individuum war, sich in mehrere fast parallel stehende trennt, wie man dies an den Theilungs-

lungsflächen erkennt, welche das Ansehen von Fig. 16 annehmen, oder auch gekrümmt erscheinen. Wird der Druck gar zu stark, so gehen Veränderungen im Innern vor.

Bei einer Varietät von Aussee, in Salzthon eingewachsen, stellt der Querschnitt Fig. 17 die Wirkung der Veränderung vor. Nur der kleine Kern *a* ist noch Steinsalz, die dicke Haut *b* besteht aus Polyhalit, mit einzelnen um und um ausgebildeten Krystallen von Quarz *c*, von der gewöhnlichen Form der Pyramide in Combination mit dem Prisma.

Auch in dem Salzgebirge von Hallstadt kommen die in Salzthon eingewachsenen Hexaëder vor. Fig. 18 stellt die Wirkung des Druckes vor, indem die Kanten ganz in Salztrümmer durch den Thon hindurch ausgeprefst sind. Diese Varietäten besitzen eine fleischrothe Farbe.

Das sogenannte Würfelsalz, gleichfalls in Salzthon eingewachsen, von Hall in Tyrol, worin eine Varietät vom Menzwerke, Fig. 19, im Durchschnitte darstellt, zeigt diese Veränderung durch den Druck an allen seinen Kanten. Das Salz fängt an zu verschwinden, die Flächen sind bereits mit einer dünnen Haut von Anhydrit- und Dolomitkrystallen überzogen. Die Auflösung geht weiter, und endlich kommen Varietäten vor, in denen das Salz gänzlich entfernt ist, und die im Innern wieder mit Salzthon ausgefüllt sind, so dafs sich nur mehr die unauflösliche Rinde als äufserer Umrifs des Hexaëders in Thon eingewachsen darstellt.

Bei einer Varietät von Kolowrat Schachtricht zu Hall in verhärtetem Thon ist die Pseudomorphosenbildung bereits vollendet. Die stark zusammengedrückten Ueberreste der Räume, welche früher Salz-Hexaëder enthielten, sind nun von Anhydrit in körniger Zusammensetzung, gewöhnlich nur drei bis vier Individuen in einem derselben, erfüllt. Es ist also nicht der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, wie wir ihn bei der Varietät von Göfs-

ling antrafen, sondern der wasserlose, welcher hier als letztes Product der fortschreitenden Veränderung übrig blieb.

Wenn wir mit den eben beschriebenen Arten des Vorkommens die längst bekannten der *Chaux sulfatée épigène* Haüy's von Pesay und Aussee vergleichen, in welchen Gyps nach Anhydritformen gebildet ist, während hier Gyps, Anhydrit, Dolomit, Quarz in den früher von Steinsalz erfüllten Räumen erscheinen, so zeigt sich das große Interesse, mit welchem wir billig bei der Mannigfaltigkeit der Beobachtungen, unsere Aufmerksamkeit diesen Erscheinungen in den Salzformationen widmen sollten.

---

VII. Ueber die Zusammensetzung des Asbests von Schwarzenstein im Zillerthale in Tyrol; von Meitzendorff.

---

Diese Abänderung des Asbests zeichnet sich durch die Länge ihrer Fasern und durch eine weiße Farbe aus.

1,670 Grm. wurden, in fein zerschnittenem Zustande, mit kohlenisaurem Natron so gut als möglich gemengt und geglüht. Die gut zusammengesinterte Masse wurde darauf durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dann bis zur Trockniss abgedampft, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und die Kieselsäure durch Wasser abgeschieden. Die letztere war = 0,933 Grm.

In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, das Ganze mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag, aus welchem Kali keine Thonerde auszog, zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul mit kohlenisaurer Baryterde u. s. w. behandelt. Das Eisenoxyd wurde aus seiner Auflösung mit Ammoniak gefällt. Es war = 0,080 = 0,071 Eisenoxydul.

Das Manganoxydul wurde, wegen der ihm noch beigemengten Antheile von Kalkerde und Talkerde, durch Verwandlung desselben in Schwefelmetall, von diesen gefrennt. Das erhaltene Schwefelmangan gab nach dem Glühen = 0,020 Manganoxydroxydul = 0,018 Manganoxydul.

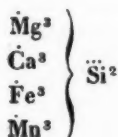
Aus den von dem Eisen- und Manganoxydul getrennten Flüssigkeiten wurde durch Oxalsäure die Kalkerde gefällt. Nach dem Glühen gab sie 0,527 kohlensaure Kalkerde = 0,296 Kalkerde.

Aus der von der Kalkerde befreiten Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Natron die Talkerde gefällt. Nach dem Glühen gab sie 0,926 phosphorsaure Talkerde = 0,339 Talkerde.

Es enthalten also 100 Theile des Asbests:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	55,869	29,023	
Talkerde	20,334	7,870	} 14,090
Kalkerde	17,764	4,989	
Eisenoxydul	4,309	0,981	
Manganoxydul	1,115	0,250	
	<hr/> 99,391.		

Da die Kieselsäure fast genau zwei Mal so viel Sauerstoff als die Basen enthält, so folgt daraus, daß der untersuchte Asbest ein Zweidrittel-Silicat sey, der Formel



gemäfs.

Vor dem Löthrohre schmilzt dieser Asbest an den Endpunkten der Fasern nicht sehr schwer zu einer bräunlichen Masse.

Dieser Asbest hat folglich ganz die Zusammensetzung des reinen, thonedefreien Augits, während der von Bondorf untersuchte Asbest aus der Tarentaise die Zusammensetzung der Hornblende ( $R\ddot{S}i + R^3\ddot{S}i^2$ ) zeigt, die freilich nicht sehr von der ersteren abweicht, da das Sauerstoffverhältniß, welches, wie oben angeführt,  $= 4 : 8$  ist, bei jener sich  $= 4 : 9$  findet. Es scheint demnach ohne Zweifel, daß die Benennung Asbest nicht einem bestimmten Mineral, sondern einem Zustande angehört, in den mehrere Mineralien übergehen können.

Die vorstehende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Rammelsberg angestellt.

### VIII. *Zerlegung des Wassers aus dem Bohrloch von Grenelle.*

In 100000 Th. des Wassers aus diesem Bohrloch, nachdem es seine größte Tiefe von 548 Meter (1687 Par. Fufs) erreicht, fand Hr. Payen kohlen-sauren Kalk 6,80, kohlen-saure Bittererde 1,42, doppeltkohlen-saures Kali 2,96, schwefel-saures Kali 1,20, Chlorkalium 1,09, Kieselerde 0,57, gelbe Substanz 0,02, organische stickstoff-haltige Substanz 0,24 (Summa 14,30). 100 Liter Wasser, im Moment des Heraussprudelns aufgefangen, enthielten 1,8 Liter Gas, bestehend aus 0,15 Kohlensäure und 16,5 Luft, worin Sauerstoff und Stickstoff wie 22 : 78. Verglichen mit dem Seinewasser enthält es eben so viel Kieselerde, aber nur halb so viel Kalksalze, und darunter keinen Gyps. Die Zusammensetzung des Wassers hat sich seit seinem ersten Erscheinen wenig verändert, nur hat, wahrscheinlich in Folge der Erwärmung der Röhren das Bicarbonat und das Gas ein wenig abgenommen. (*Compt. rend. T. XII p. 578.*)



IX. *Ueber ferneres Vorkommen des Vanadins in den verschiedenen Kupferschiefer-Schlacken und metallischen Producten von den Mannsfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen und der Friedrichshütte bei Richelsdorf in Hessen;*  
*von Carl Kersten in Freiberg.*

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen mitgetheilt, daß die blauen Schlacken von dem Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeldischen *Vanadin* enthalten. Seitdem habe ich die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, und nicht allein in allen blauen Schieferschlacken von den verschiedenen Mannsfelder Kupferhütten, die ich zu prüfen Gelegenheit hatte, Vanadin gefunden, sondern auch, wie zu vermuthen stand, in den anders gefärbten Erzschlacken, z. B. den schwarzen und grauen, obschon in den letzteren in sehr kleinen Mengen. Diese Beobachtungen machten es im hohen Grade wahrscheinlich, daß auch die Schlacken von der Kupferhütte bei *Sangerhausen* in Thüringen, welche Hütte ebenfalls Kupferschiefer verschmilzt, Vanadin enthalten würden, und da mir eine sehr vollständige Sammlung Sangerhäuser Kupferschiefer-Schlacken von verschiedener Färbung und Beschaffenheit zur Verfügung stand, so nahm ich Veranlassung, auch diese Schlacken (acht Varietäten, blaue, schwarze, braune, graue u. s. w.) auf Vanadin zu prüfen. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich, daß diese Schieferschlacken von Sangerhausen *sämmtlich* Vanadin enthalten, und zwar die blauen und schwarzen am meisten, die braunen und grauen am wenigsten. — Hierauf wurden drei Varietä-

ten Kupfererz-Schlacken von der Friedrichsbütte, unweit *Richelsdorf* in Hessen, welche gleichfalls Kupferschiefer zugute macht, untersucht. In allen gab sich ein Gehalt von Vanadin deutlich zu erkennen.

Die Vermuthung liegt demnach sehr nahe, daß *das Vanadin ein wesentlicher Begleiter der Mannsfelder Kupferschiefer-Formation und ihrer Fortsetzung zu Richelsdorf u. s. w. sey.*

Jene kupfer- und eisenvitriolhaltigen Wässer, welche diese Ablagerungen veranlaßten, und deren Zersetzung die Bildung der verschiedenen Kupfererze, die darin angetroffen werden, bewirkte, müssen daher wohl auch Vanadinvitriol enthalten haben, — ein Salz, welches leichtlöslich in Wasser ist, und im Aeußern dem Kupfervitriol sehr ähnelt.

In welchem Zustande das Vanadin in den Kupferschiefer enthalten ist, und welche der darin vorkommenden Mineralien Veranlassung zum Vanadiningehalte der bei dem Verschmelzen der Schiefer fallenden Schlacken geben, — darüber hoffe ich bald Aufschluß zu erhalten.

Da die blauen Kupferschiefer-Schlacken eine ähnliche Farbennüance wie die blauen Vanadinoxyd-Verbindungen zeigen, so rechtfertigt sich wohl die Vermuthung, daß sie ihre Farbe vielleicht diesem Metalloxyde zu danken haben könnten! In den schwarzen und braunen Schlacken möchte die blaue Farbe wohl, bei den ersten durch die überwiegende Menge von Eisenoxydul, bei den zweiten durch das Kupferoxydul, welches sich bei dem Erkalten derselben theilweise ausscheidet, verdrängt worden seyn. Analoge Erscheinungen bemerkt man öfters, so wird z. B. die blaue Farbe von Kobaltgläsern ganz verdrängt, und diese erscheinen dunkelgrün oder schwarz, wenn sie eine gewisse Menge von Eisenoxydul aufgenommen haben. — Möglich wäre es indessen auch, daß das Molybdän nicht ganz ohne Einfluß auf die blaue Farbe der Kupferschiefer-Schlacken sey,

aber unbegründet ist die mehrfach geäußerte Meinung, daß diese Färbung durch Kobaltoxydul bewirkt werde. — Wäre dieß der Fall, so würde diese Färbung bei Behandlung dieser Schlacken mit Borax vor dem Löthrohre nicht verschwinden! — Auch verschwindet sie, wenn die Schlacken für sich allein geschmolzen werden, hierbei erscheinen sie dunkelgrün oder schwarz. — Um darüber Gewißheit zu erlangen, ob das Vanadin bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer auch in die *metallischen Schmelzproducte* übergehe, wurden mehrere derselben darauf untersucht. Dieß geschah auf die Weise, daß größere Quantitäten ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Pfund) durch mehrmaliges Glühen an der Luft so vollständig als möglich oxydirt wurden, worauf man sie mit Soda und Salpeter mehrere Stunden stark glühte. Die geschmolzenen Massen wurden mit siedendem Wasser ausgelaugt, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt, zur Trockniß verraucht, und nach bekannten Methoden auf Vanadin geprüft. Ich fand auf diese Art dieses Metall nicht allein in den Kupfersteinen, Schwarzkupfer u. dergl., sondern auch in *Gaarkupfer*, woraus hervorgeht, daß das Vanadin das Kupfer theilweise, durch alle Schmelzoperationen, gleichwie Silber, Eisen, Nickel u. s. w. begleitet.

Der Umstand, daß die oxydirten Verbindungen des Vanadins sehr hervorstechende Eigenschaften besitzen, auf dem nassen Wege die empfindlichsten Reactionen bewirken, und das metallische Vanadin sich leicht mit anderen Metallen vereinigt, läßt muthmaßen, daß dasselbe bei dem Kupferschiefer-Schmelzprocesse keine ganz indifferente Rolle spielen dürfte. — Da das Vanadin ganz ungeschmeidig ist, und auch die Legirungen dieses Metalles, welche Berzelius darstellte, *nicht geschmeidig* waren, so ist die Frage, ob nicht vielleicht manche Erscheinungen bei dem Gaarmachen der Schwarzkupfer aus Kupferschiefen, welche man bisher alleinig bald einem Gehalte des Kupfers an Kupferoxydul, bald an Kohlen-

stoff, Eisen, Blei u. s. w. zuschrieb, *theilweise* auf Rechnung eines Vanadiningehaltes kommen möchten!

Freiberg, d. 20. Febr. 1841.

X. *Ueber das Verhältniss der Wärmeleitung von Kupfer, Eisen und Platin;*  
von N. W. Fischer in Breslau.

Bei der Untersuchung über die Ordnung, welche die Metalle in Beziehung auf Fortleitung der Wärme von einem Ende zum andern beobachten, ist weder dem Grade der erregten Wärme, noch den Dimensionen der angewandten Metalle ein Einfluss auf diese Reihfolge zugeschrieben worden, d. h. man nahm an, dass die Stellung der vergleichenden Metalle in dieser Reihe dieselbe bleibt, gleichviel bis zu welcher Temperatur das eine Ende derselben erhitzt werde und von welcher Dicke die Metalle angewendet werden; obgleich die Verhältnisszahlen, welche aus der Zunahme der Temperatur an dem entgegengesetzten Ende hervorgehen, nach diesen Umständen natürlich verschieden ausfallen müssen. Eine Zusammenstellung der keinesweges ganz übereinstimmenden Resultate habe ich im Juli 1839 in der schlesischen Gesellschaft gegeben. S. Uebersicht der Arbeiten etc. der schlesischen Gesellschaft v. J. 1839, S. 66.

Despretz, welcher mit weit dickeren Metallstäben als seine Vorgänger experimentirte, giebt dem Platin eine weit höhere Stelle in der Metallreihe als bisher angenommen worden ist, und auch nach Aller Erfahrung mit dünnen Drähten oder Blechen sich herausstellt, so dass nach der Verhältnisszahl (981), welche er dem Platin draht zutheilt, es unmittelbar nach dem Golde (1000), und vor dem Silber und Kupfer zu stehen kommt. Die-

sen Widerspruch zwischen den übereinstimmenden Angaben der früheren Beobachter und dem Resultat von Despretz habe ich 1830, indem ich einige Versuche über die schlechte Leitung des Platins mittheilte (siehe Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 507), dadurch zu erklären gesucht, daß ich annahm die Stellung gewisser Metalle zu einander in Hinsicht der Wärmeleitung, könne bei einer bedeutenden Verschiedenheit in der Dimension sich umkehren, so daß wenn von zwei Metallen, z. B. von Platin und Kupfer, wenn sie als dünne Drähte angewendet werden, wobei zugleich beim Erhitzen an dem einen Ende das entgegengesetzte nur eine geringe Temperaturerhöhung annimmt, das letztere sich als ein besserer Wärmeleiter als das erstere zeigt, das Umgekehrte erfolgen könne, wenn sie in weit dickeren Dimensionen angewandt werden, wobei zugleich eine höhere Temperatur in dem erhitzten entgegengesetzten Ende hervor gebracht wird. Berzelius hingegen hatte diesen Widerspruch dadurch zu heben gesucht, daß er die Zahl 981, die Despretz dem Platin zutheilt, als einen Fehler bezeichnete und sie in 381 verwandelte.

In dem angeführten Aufsatz (Uebersicht der Arbeiten etc.) habe ich die Gründe angegeben, durch welche ich mich veranlaßt finde die Zahl 981 für Platin nach wie vor als die richtige anzuerkennen, wie solche auch in der neuesten Ausgabe von Despretz: *Traité élémentaire de physique. Sixième Edition. Bruxelles 1840. p. 125*, unverändert beibehalten worden ist <sup>1)</sup>. Um diese

1) Indem Despretz die Metallreihe mit denselben Verhältnisszahlen, wie er sie in den *Annal. de chim. et phys. XXVI, p. 422*, im J. 1827, angegeben hat, mittheilt, fügte er hinzu: „*Ces résultats sauf celui qui est relatif au platine, ont été confirmés par les expériences de Forbes;*“ und später „*M. Forbes place le platine entre le fer et l'étain.*“ Das Nähere von Forbes Versuchen ist mir jedoch nicht bekannt, ich weiß daher nicht, welche Dimension die von ihm angewandten Metalle hatten.

Ansicht näher zu prüfen liefs ich mir von Kupfer, Eisen und Platin einen gleich dünnen und gleich dicken Draht dergestalt bereiten, dafs jeder derselben, an beiden Enden in einem rechten Winkel gebogen, zwei Schenkel hatte. Die dicken Drähte hatten 1,7 Lin. — da ich mir keinen dickeren Platindraht verschaffen konnte — die dünnen 0,3 Par. Linie im Durchmesser. Die Schenkel an jedem Ende betrugen 1" 2" — die des dickeren Drahts etwas weniger — und der mittlere Theil 6" 6". Die Versuche wurden dergestalt gemacht, dafs die Drähte auf zwei Glasstäbchen, mit den Schenkeln nach unten gekehrt, auflagen, von denen der eine erhitzt und der andere in ein kleines Porcellannäpfchen gestellt wurde, welches, mit einer gleichen geringen Menge Oel gefüllt, ein Thermometer enthielt. Die Temperatur, bis zu welcher die Drähte an dem einen Ende erhitzt wurden, war 100° oder 220°. Im ersten Fall wurden die Schenkel der drei Metalle durch Pfropfen in dem Deckel eines Gefäfses befestigt, in welchem Wasser so lange im Kochen erhalten wurde, als noch ein Steigen eines der Thermometer in dem Näpfchen mit Oel, welches den zweiten Schenkel des Drahts enthielt, wahrgenommen wurde. Im zweiten Fall tauchten die drei Schenkel gleich tief in ein Gefäfs mit Oel, welches mittelst eines Sandbades bis zu der Temperatur von 220° erhitzt, und so lange bei dieser Temperatur erhalten wurde, bis am entgegengesetzten Ende die Thermometer eine stationäre Temperatur zeigten.

Die erhaltenen Resultate sind folgende: Bei den dünnen Drähten blieb die Ordnung dieser Metalle in Hinsicht der Wärmeleitung für beide Temperaturen dieselbe, nämlich Kupfer, Eisen, Platin. Obgleich die Verhältniszahlen, welche aus der Temperaturerhöhung, nach Abzug der Lufttemperatur, hervorgehen, sehr verschieden sind, wie solches nothwendig nach dem verschiedenen

Verhältniß der Mittheilung der Wärme an die Luft etc. der Fall seyn müßte.

Beim Erhitzen bis  $100^{\circ}$  verhielten sich nämlich diese Wärmeüberschüsse von Kupfer, Eisen und Platin

= 12. 7. 6

bei  $220^{\circ}$

= 43. 32. 30.

Bei den dicken Drähten hingegen zeigten Eisen und Platin ein entgegengesetztes Verhältniß bei der höheren Temperatur von dem bei niedriger, während Kupfer dieselbe Ordnung beibehielt; bei  $100^{\circ}$  waren nämlich die Verhältnißzahlen

20. 5. 4

bei  $220^{\circ}$

26. 8. 9.

Der Grad der Wärme, bei welchem diese Umkehrung der Stellung zwischen Platin und Eisen den Anfang nimmt, ist nicht immer gleich, da hier verschiedene Umstände von Einfluß sind, doch fand ich ihm im Durchschnitt von mehreren Versuchen bei  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$ . Wenn nun bei diesen Versuchen, bei welchen die Dimension des dicken Drahts noch nicht drei Mal die des dünnen beträgt, und bei der nicht bedeutenden Erhitzung bis zu  $220^{\circ}$  diese Umkehrung des Verhältnisses zwischen Eisen und Platin stattfindet, so ist es nicht auffallend, wenn Despretz bei der Anwendung von so dicken Metallstäben von 21 M.M. Seite, also bei einer Dimension, welche die von anderen Beobachtern angewandten wohl 40 bis 50 Mal übertrifft, und bei der bedeutenden Erhitzung, die er an dem einen Ende bewirkt, eine Umkehrung in der Ordnung selbst zwischen Silber und Platin wahrgenommen hat.

# XI. Bemerkungen über das Gefrieren des Wassers.

(Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Kries.)

Gotha, den 25. April 1841.

— **Hrn.** Prof. August's Beobachtung über das Gefrieren und Nichtgefrören des Wassers im Vacuo <sup>1)</sup> habe ich schon früher bei einem schönen doppelten Wasserhammer, den unser Cabinet aus der Sammlung des Herzogs Ernst II besafs, zu machen Gelegenheit gehabt. Dieser hatte manchen Winter, in einem verschlossenen Schrank des Cabinets ruhig hängend, glücklich überstanden, aber in dem strengen Winter von 29 bis 30 war er zu meinem grofsen Leidwesen entzwei gefroren, und Eis und Wasser herausgefallen, so dafs ich über die Beschaffenheit des ersteren nichts wahrnehmen konnte. Bei welchem Grad der Temperatur dies geschehen war, kann ich nicht sagen; denn da meine Wohnung nicht mit dem Cabinet zusammenhängt, so gehen oft mehrere Tage hin, ehe ich in dasselbe hineinkomme.

Eine andere artige Beobachtung über das Gefrieren des Wassers hatte ich einmal Gelegenheit bei einem elektrischen Feuerzeuge zu machen, das in einer sehr kalten Nacht, in einer kalten, nie geheizten Stube, unweit dem Fenster, gestanden hatte. Die schöne gläserne Kugel desselben, von ungefähr 8 Zoll Durchmesser, war ganz mit Wasser gefüllt, und ich glaubte am Morgen nichts gewisser, als sie entzwei zu finden. Aber nein, sie war ganz, und das Wasser vollkommen hell und flüssig. Vorsichtig öffnete ich den Hahn und liefs einiges Wasser heraus, um dem zurückbleibenden Raum zur

1) Annalen, S. 184 dieses Bandes.



Ausdehnung zu verschaffen, wenn es gefrieren sollte. darauf faßte ich die Kugel bedächtig zwischen beide Hände und trug sie langsam in die daranstossende warme Stube. Aber kaum war ich hineingetreten, so war auch schon ein Theil des Wassers gefroren, indem das Ganze sich mit einer Menge kleiner Eispadeln anfüllte. Hier war also die geringe Bewegung, trotz der Wärme meiner Hände und der Stubenluft, hinreichend das Gefrieren zu erzeugen, da der dazu erforderlichen Ausdehnung des Wassers jetzt kein Hinderniß entgegenstand. Denn es ist mir sehr wahrscheinlich, daß der Widerstand des Glases bei der vollen Kugel das Gefrieren während der Nacht verhindert hatte.

Noch ist mir bei der Beobachtung des Hrn. Prof. August der Umstand bemerkenswerth, daß das Eis bei der zertrümmerten Röhre fast ganz frei von Bläschen gewesen wäre. Diefß stimmt nicht mit einer Beobachtung von Lichtenberg zusammen, der Wasser, das sowohl durch Kochen, als Auspumpen so viel als möglich von Luft befreit war, im Vacuo der Luftpumpe gefrieren liefs, und statt eines soliden Eises nur eine gefrorne schaumähnliche Masse erhielt. (Erxleben Naturlehre. 6. Auflage. S. 361.) Die Sache verdient um so mehr eine weitere Untersuchung, da die Bläschen, den Beobachtungen von Hugi zufolge (Naturhist. Alpenreise, S. 224 ff.), beim Schmelzen des Eises, nicht die kleinste Luftblase geben, also nicht, wie Hr. Prof. August meint, der absorbirten Luft zugeschrieben werden können.

---

## XII. Uebersicht der Auf- und Zugänge der Newa von 1718 bis 1840 <sup>1)</sup>).

(Nach altem Styl.)

Im Jahre 1840 wurde die Newa vom Eise frei den 11. April.

Das Eis ging auf:

März 6. 1822.

22. 1723, 1836.

*Anm.* Die mit † bezeichneten Jahre sind solche, wo das Eis in der Nacht brach, die dem angezeigten Tage voranging, und wo es unsicher ist, ob dieses vor oder nach Mitternacht geschah. In den Jahren 1733 und 1737 trat während des Ladoga-Eisgangs so heftiger Frost ein, daß sich das Eis wieder stellte, und im ersteren Jahre 8 Tage, im letzteren aber 15 Tage stand. Diefes hat sich seit 99 Jahren nicht wiederholt.

Zeitraum zwischen dem frühesten und spätesten Termin 56 Tage. Wenn man aber den 6. März, der ein ganz ungewöhnlich früher Zeitpunkt ist, nicht mitrechnet, nur 40 Tage.

Mittlerer Termin aus allen Beobachtungen der 9. April, wenn aber der 6. März als ganz ungewöhnlicher Termin nicht mit in Anschlag kommt, der 10. April.

Im Jahre 1839 bedeckte sich die Newa mit Eis den 30. October.

Der Strom wurde mit Eis bedeckt: Octbr. 16. 1805.

18. 1811 \*

*Anm.* Die mit \* bezeichneten Jahre sind solche, wo das Eis sich in der Nacht stellte, die dem angezeigten Tage voranging, und wo es unsicher ist, ob dieses vor oder nach Mitternacht geschah. In den Jahren 1730, 1790, 1791, 1792, 1794 und 1816 trat, nachdem sich das Eis gestellt hatte, Thauwetter ein, so daß die Eisdecke wieder brach und sich später zum zweiten Male stellte. Ja, im Jahre 1791 wiederholte sich dieses zwei Mal, d. h. das Eis stellte sich drei Mal: den 27. October, den 1. und den 25. November. Es ist auffallend, daß von den sechs Malen in 120 Jahren, wo dieses sich ereignete, vier Male in die 90er fallen.

Zeitraum zwischen dem frühesten und spätesten Termin 60 Tage.

Mittlerer Termin aus allen Beobachtungen der 12. Novemb.

1) Vorstehende Tafel, deren Mittheilung ich der Güte des Hrn. Prof. Kupffer verdanke, ist eine Erweiterung der früher (Annalen

## Das Eis ging auf:

- März 23. 1826.  
 24. 1802.  
 25. 1750.  
 26. 1735.  
 27. 1728, 51 †, 1823.  
 28. 1737, 57 †.  
 29. 1765 †, 1803.  
 30. 1743.  
 31. 1779, 92, 94, 1813 †.  
 34. Im März 20 Mal.
- April 1. 1764, 67, 1827.  
 2. 1756, 62.  
 3. 1755, 1824.  
 4. 1718, 32, 61, 97.  
 1831, 1832.  
 5. 1724, 44, 73, 1801.  
 20. In den ersten 5 April-  
 tagen 18 Mal.  
 6. 1726, 29, 33, 52 †, 53,  
 69, 70, 1814, 25.  
 7. 1754, 72.  
 8. 1766, 78, 82 †, 99.  
 9. 1758, 88, 93, 95, 98 †,  
 1805, 19, 30 †.  
 10. 1721, 45, 59 †, 74, 80,  
 91, 1815. Im 2. Sech-  
 stel 30 Mal.  
 11. 1720, 37, 38, 75, 86.  
 96, 1816, 17, 28, 40.  
 12. 1725, 30, 36, 1800, 11.  
 13. 1787, 1808, 33 †.  
 14. 1727, 33, 46, 48, 76.  
 81 †, 83, 84, 1804,  
 1806, 21.  
 15. 1734, 68. Im 3. Sech-  
 stel 31 Mal.

## Der Strom wurde mit Eis bedeckt:

- Octbr. 20. 1769.  
 22. 1816.  
 23. 1750, 92.  
 24. 1739.  
 26. 1786.  
 27. 1774, 91, 1819\*.  
 28. 1745\*, 1802, 4.  
 29. 1806\*, 12.  
 30. 1839.  
 31. 1730, 75, 1835. Im  
 October 20 Mal.
- Novbr. 1. 1734, 76, 91, 1832.  
 2. 1778, 1820.  
 3. 1748, 1809\*, 10.  
 4. 1758\*.  
 5. 1788\*, 1803, 34. Im  
 1. Sechstel 13 Mal.  
 6. 1735\*, 83.  
 7. 1720, 36, 51\*, 90\*,  
 1823, 28.  
 8. 1746, 47, 63, 73, 1816.  
 9. 1730, 37, 38, 59\*,  
 1817, 1838.  
 10. 1780. Im 2. Sechstel  
 19 Mal.  
 11. 1718, 70, 82, 92, 97,  
 1800.  
 12. 1756\*, 71.  
 14. 1740, 41, 81, 87, 90,  
 94, 96.  
 15. 1777, 89\*, 1818, 31.  
 Im 3. Sechstel 20 Mal.  
 16. 1723, 28, 44, 52, 54,  
 61.  
 17. 1724, 1808\*.  
 18. 1760.

Bd. XXXXIII S. 426) aus einem Aufsatz des Obersten Jackson entlehnten, auch in sofern eine Berichtigung derselben, als sie darthut, was ich schon seit einiger Zeit vermuthete, daß jene früheren Angaben, trotz der ausdrücklichen Versicherung des Verfassers, nicht für den neuen Kalender gelten.

P.

Das Eis ging auf:  
 16. 1722, 1809, 12, 35,  
     38.  
 17. 1818.  
 19. 1719, 41, 71, 77, 89.  
 20. 1839.  
     Im 4. Sechstel 12 Mal.  
 21. 1760, 90†, 1829.  
 22. 1785.  
 23. 1763.  
 24. 1731, 40, 49.  
 25. 1747. Im 5. Sechstel  
     9 Mal  
 26. 1739, 42.  
 28. 1807.  
 30. 1810. Im 6. Sechstel  
     4 Mal.  
     Ueberhaupt im April  
     104 Mal,

Der Strom wurde mit Eis bedeckt:  
 Novbr. 19. 1830.  
 20. 1721, 31, 43\*, 49, 57\*,  
     62, 93, 1815, 33. Im  
     4. Sechstel 19 Mal.  
 21. 1742\*, 79, 1825.  
 23. 1733\*, 66, 67, 99.  
     1821.  
 24. 1726, 55, 64\*, 65, 84,  
     1807.  
 25. 1791. Im 5. Sechstel  
     15 Mal.  
 26. 1753\*, 1814.  
 27. 1732, 85.  
 28. 1722, 25, 1837.  
 29. 1813.  
 30. 1719, 27, 29, 95. Im  
     6. Sechstel 13 Mal.  
     Ueberhaupt im Novbr.  
     99 Mal.  
 Decbr. 1. 1768.  
     3. 1794\*.  
     5. 1827\*, 29\*.  
     6. 1824.  
     8. 1801.  
     10. 1822\*.  
     12. 1772.  
     14. 1826\*. Im December  
     9 Mal.

Im Mittel aus sämmtlichen 122 Beobachtungen ist die Newa jährlich 146 Tage ( $\frac{2}{3}$  des Jahres) lang mit Eis bedeckt und während 219 Tagen oder  $\frac{3}{5}$  des ganzen Jahres vom Eise frei. Das erste möge die mittlere Winterdauer, das zweite die mittlere Sommerdauer genannt werden.

Die Extreme dieser Zahlen ereigneten sich:  
 kürzeste Sommerdauer 187 Tage im J. 1810  
 längste - - - 279 - - - 1822  
 längste Winterdauer 191 - - - 1806 — 1807  
 kürzeste - - - 103 - - - 1821 — 1822.

Da

Da diese Extreme sämmtlich in das 19. Jahrhundert fallen, und doch die mittleren Termine, wenn sie besonders für das 18. und für das 19. Jahrhundert berechnet werden, unverändert bleiben, so möchte daraus der Schluß zu ziehen seyn, daß das Klima von St. Petersburg in 120 Jahren weder strenger, noch milder, sondern nur eben unbeständiger geworden ist, womit auch die Erfahrungen alter Bewohner der Hauptstadt übereinstimmen.

Das Zusammenfallen in *einem* Jahre des frühesten Frühlingstermins (6. März) mit dem spätesten Herbsttermin (14. December), und des spätesten Frühlingstermins (30. April) mit dem frühesten Herbsttermin (16. October) ergäbe:

Im ersten Fall für die möglich längste Sommerdauer 283 Tage, und für die möglich kürzeste Winterdauer 82 Tage.

Im zweiten Fall für die möglich kürzeste Sommerdauer 169 Tage, und für die möglich längste Winterdauer 196 Tage.

---

## XII. Ueber die Diluvial-Schrammen in Finnland.

---

Im *Bulletin scientifique* der Petersburger Academie (*T. VII* p. 107 et 191) giebt Hr. Wilhelm Böhthlingk vorläufigen Bericht über eine von ihm im Sommer 1839 durch Finnland unternommene Reise, die, unter anderen interessanten Ergebnissen, auch Bestätigungen und Erweiterungen der von Sefström <sup>1)</sup> an den Furchen oder Schrammen auf den Felsen in Schweden gemachten Beobachtungen enthält.

Auf seiner ganzen Reise, von Petersburg, längs dem

1) *Annalen*, Bd. XXXXIII S. 533.

Poggendorff's *Annal.* Bd. LII.

finnischen Meerbusen nach Helsingfors, quer durch das Land nach Gamla Carleby, längs dem bottenischen Meerbusen bis Torneå, den Kemifluss hinauf, über die niedrige und sumpfige Wasserscheide, am Niortitunturi, nach Kola, längs der vom Eis- und weissen Meer bespülten Küste Lapplands, an der Ostseite des Onega- und Ladoga-Sees, also so weit der Boden aus Urgebirgsmassen besteht, fand Hr. B. überall die hervorstehenden Felskuppen an der einen Seite mehr oder weniger abgeschliffen und mit Furchen oder Schrammen, oft in grosser Deutlichkeit, versehen, ganz so wie sie von Sefström im südlichen und mittleren Schweden beobachtet wurden. Nur was die Richtung dieser Schrammen betrifft, fand er die Sache anders und keineswegs übereinstimmend mit der Ansicht Sefström's, daß eine von Norden nach Süden über die ganze Osthälfte der Erde hinweggegangene Fluth die Ursache der Erscheinung sey. Denn wiewohl die Schrammen auf einem grossen Theil des von ihm bereisten Gebiets, am Onega- und Ladoga-See, im südlichen Finnland, und am bottenischen Meerbusen, zwischen Gamla Carleby und Torneå, eine nordwestliche Richtung besaßen, die abgeschliffene Seite der Felskuppen gegen Nordwesten lag: so zeigte sich doch an den Küsten des weissen Meers und des Eismees gerade die entgegengesetzte Erscheinung; dort liefen nämlich die Schrammen von Südwesten oder Westen aus, und die Felskuppen waren gegen diese Weltgegenden abgerundet oder abgeschliffen. Dieß Verhalten zeigte sich schon namentlich an der Küste des Eismees, vom Varangerfjord bis zum heiligen Vorgebirge (*Swiatoi noss*), wo nicht nur die aus dem Meere auftauchenden Klippen, sondern auch die bis zu tausend Fufs sich erhebenden Felsen die Einwirkungen der Diluvialfluthen mit unverkennbarer Deutlichkeit erblicken lassen, und wo auch hinter engen Schluchten und Vorgebirgen eine grosse

Anzahl sogenannter *Riesentöpfe* <sup>1)</sup> zu finden, oft von sehr bedeutender Ausdehnung (eine an der Mündung des Meerbusens von Kola maass 4 Ellen im Durchmesser und 2 Faden in Tiefe).

Das Kärtchen, Fig. 16 Taf. IV, giebt durch Pfeile einen Ueberblick von der Verschiedenheit in der Richtung der Schrammen, so wie auch durch eine punktirt-gestrichelte Linie die östliche Gränze der Urgebirgsmassen, so weit sie nicht schon durch Meere und Seen gebildet wird. Durch diese, wie aus einem Mittelpunkt auslaufende Richtung der Schrammen (verbunden mit anderen Anzeigen) zieht Hr. B. den Schluss, dass dieselben ein mit der Hebung der skandinavischen Urgebirgsmasse innig zusammenhängendes Phänomen seyen.

Hr. B. widerlegt noch die von dem französischen Geognosten Robert aufgestellte Meinung, als habe man einfache Erhabenheiten der Schieferblätter für diese Schrammen genommen speciell durch folgende Gründe:

1) Die Richtung der Schrammen steht mit der Richtung der Schieferung in keiner Beziehung. Im südlichen Finnland haben die Schichten und Glimmerblätter des Gneusses durchschnittlich eine ONO-Richtung, die Schrammen streichen dagegen NNW., also rechtwinklich darauf; — 2) die Schrammen zeigen sich auf schiefrigen, wie auf massigen Felsarten, und gehen auch gewöhnlich von einer Felsart ununterbrochen auf die andere über, auf welcher sie nur nach der Härte des Gesteins eine Veränderung erleiden, d. h. auf weicherem Gestein, wie Hornblendeschiefer, sind sie tiefer eingegraben als auf härterem, Granit, Gneus; — 3) findet sich immer eine Seite der Felsen, im südlichen Finnland die nordwestliche, am Eismeer die südwestliche, besonders abgeschliffen, wie das von Sefström ausführlich beschrieben und 40 Jahre früher schon von Lasteyrie bemerkt worden <sup>2)</sup>; — 4) die Verwitterung ist der größte Feind der Schrammen; wo die Felsen vor der Verwitterung geschützt waren, ist auch die Politur und Schrammung derselben am deutlichsten; — 5) die Schrammen zeigen oft eine Abweichung von ihrer normalen Richtung, da, wo die Fel-

1) Annalen, Bd. XXXVIII S. 617.

2) K. C. v. Leonhardt, Lehrb. d. Geognosie, 1835, S. 299.

sen eine starke seitliche Neigung haben, und diese Abweichung findet, wie schon Sefström bemerkt, nach der Neigungsrichtung statt.

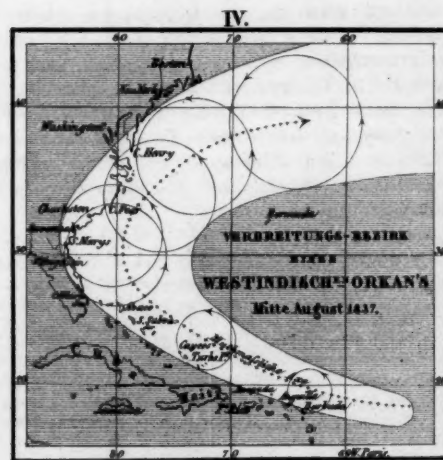
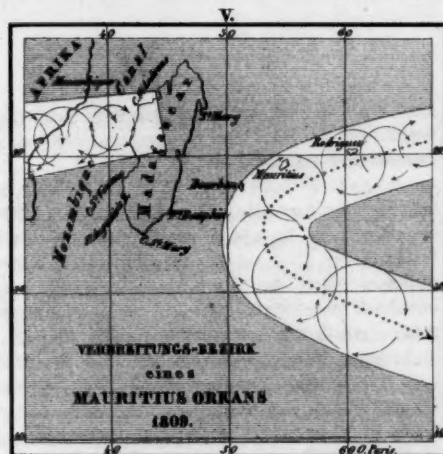
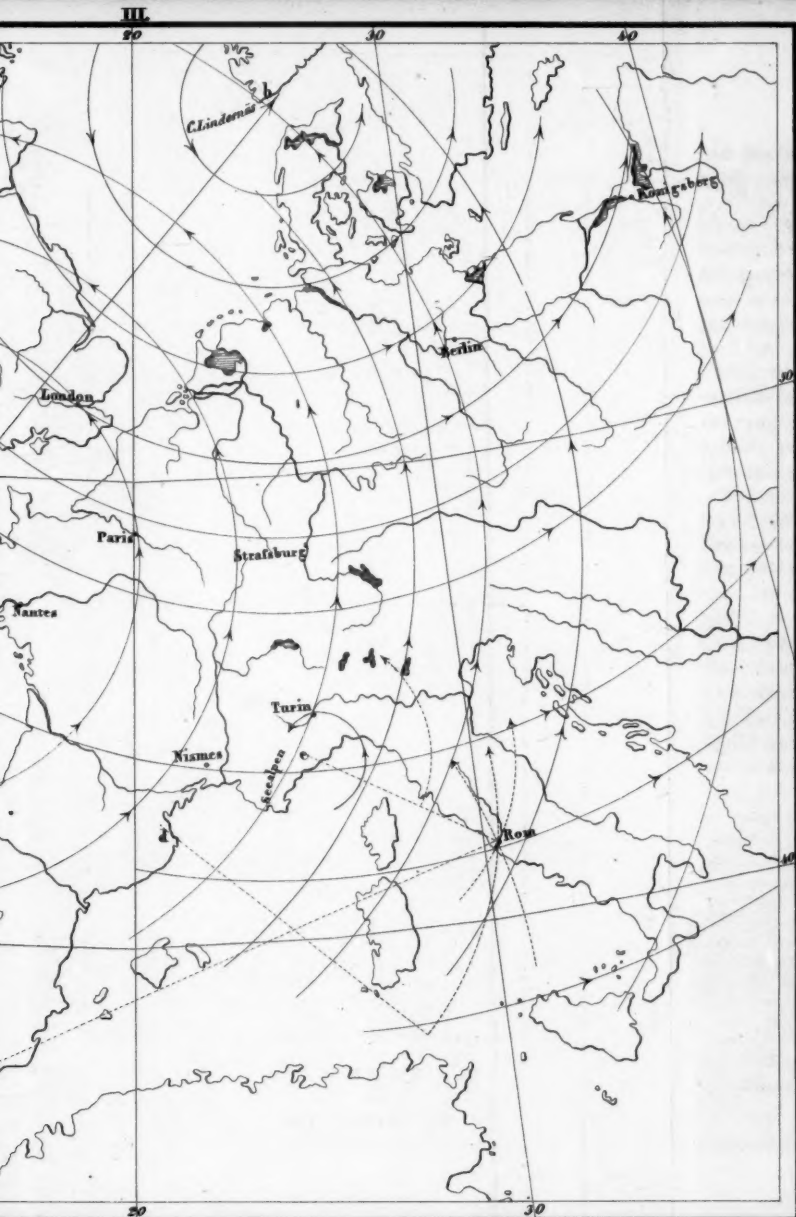
Vielfach hatte Hr. B. auch Gelegenheit jene merkwürdigen Uferwälle, Geschiebebänke (horizontal terrassenartig abgelagerte Geröll- und Geschiebemassen) zu beobachten, die so unwiderlegliche Zeugen eines früher anderen relativen Wasserstandes sind. Er fand sie sowohl an der Küste (am bottnischen Meerbusen und Eismeer) als auch mitten im Lande ringsum an vereinzelt stehenden Felshügeln (so am 174 Fuß hohen Kallikangas bei Torneå, mehre Terrassen bis zur Spitze, am Wammavaara, Ounasvaara, an den Bergen bei Kemiträsk u. s. w.) <sup>1)</sup>. Offenbar stehen diese Bänke in innigster Beziehung mit jenen schmalen, langen Sandrücken (Åsern), die in Finnland eben so häufig sind wie in Schweden, und, gleich den Morästen und langgezogenen Seen, mit welchen das Land wie übersät ist, immer die Richtung der Schrammen haben, z. B. im südlichen Finnland von NNW. nach SSO. streichen. Noch überraschender wird uns das eigenthümliche Verhältniß der Seen, Rücken und Moräste, sagt Hr. B., wenn wir die neue Schubert'sche geographische Karte von dieser Gegend betrachten; sie giebt nur das grobsartigste Bild von der Richtung und den Wirkungen der Diluvialfluthen, welches wir bis jetzt über diese Gegend besitzen.

1) Aehnliche Uferwälle sind schon von der Küste Norwegens bekannt, wo sie früher von L. v. Buch und neuerdings von Bravais beobachtet wurden. Letzterer unterscheidet zwei solcher vormaligen Uferlinien (*Lignes de niveau*) von dem die obere im *Kaaffjord* eine Meereshöhe von 67,4 Meter hat, die allmähig bis zur Mündung der *Jernelv* auf 42,6 Meter herabsinkt, und nun noch schneller abnimmt bis nach *Hammerfest*, wo die Höhe nur noch 28,6 Meter beträgt. Der untere Uferrand folgt gleichen Phasen, ist ungefähr unter 35 Minuten geneigt, hat bei *Bosekop* im *Allenfjord* eine Höhe von 27,7 Meter, und sinkt bis *Hammerfest* auf 14,1 Meter Meereshöhe herab. Hier sind also diese Linien weder horizontal, noch unter einander parallel. (*Compt. rend. T. X p. 691.*)

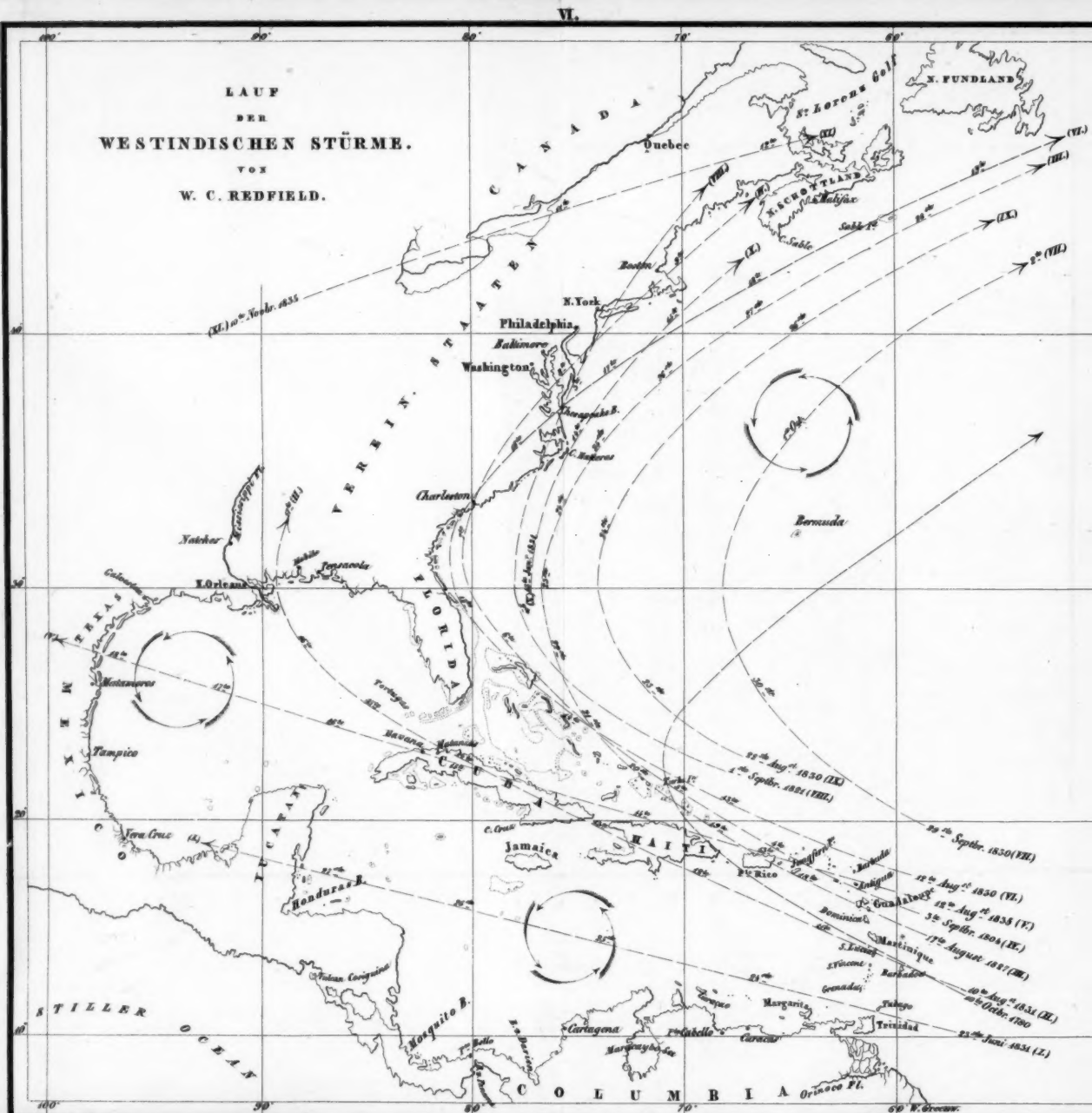


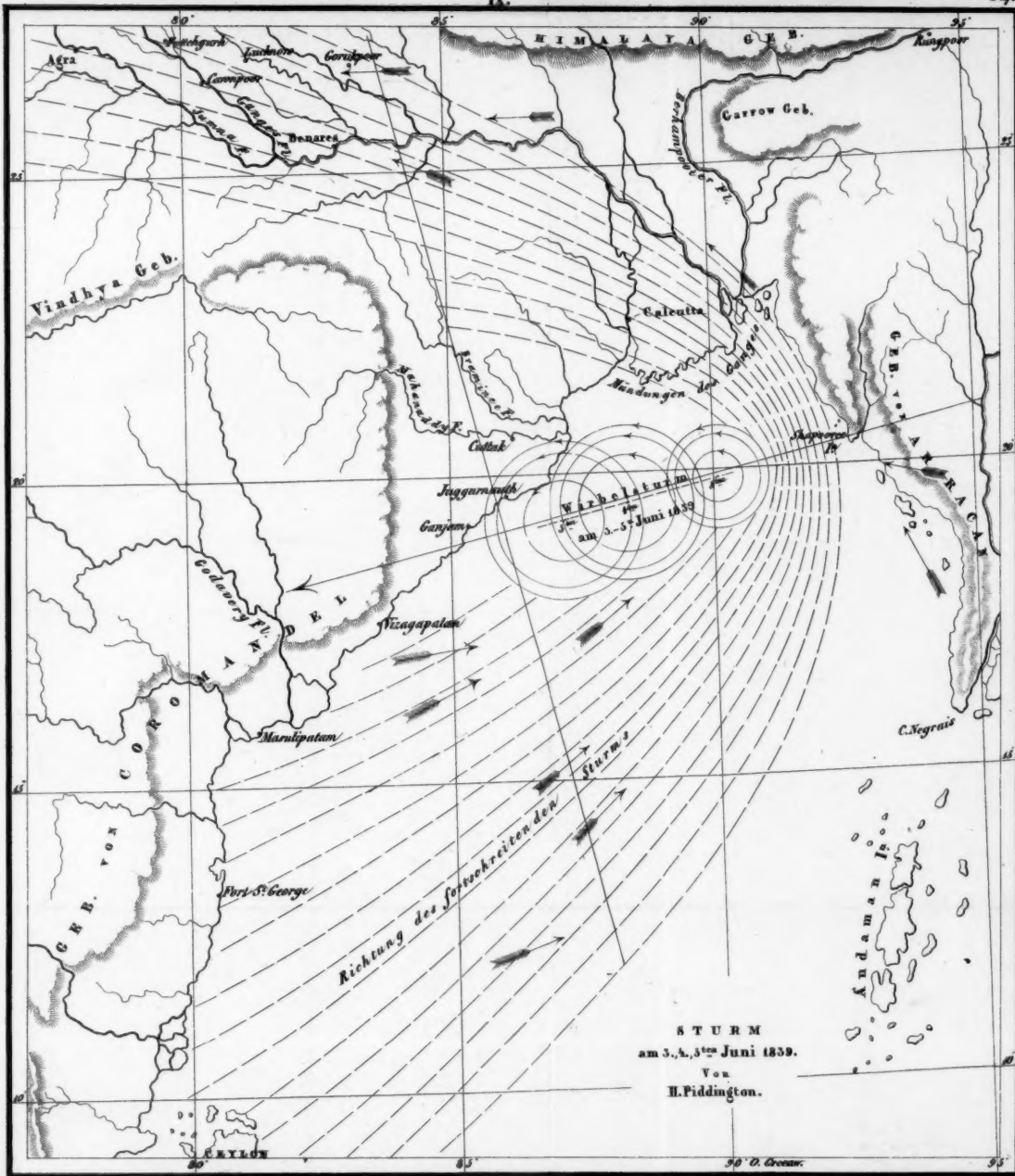


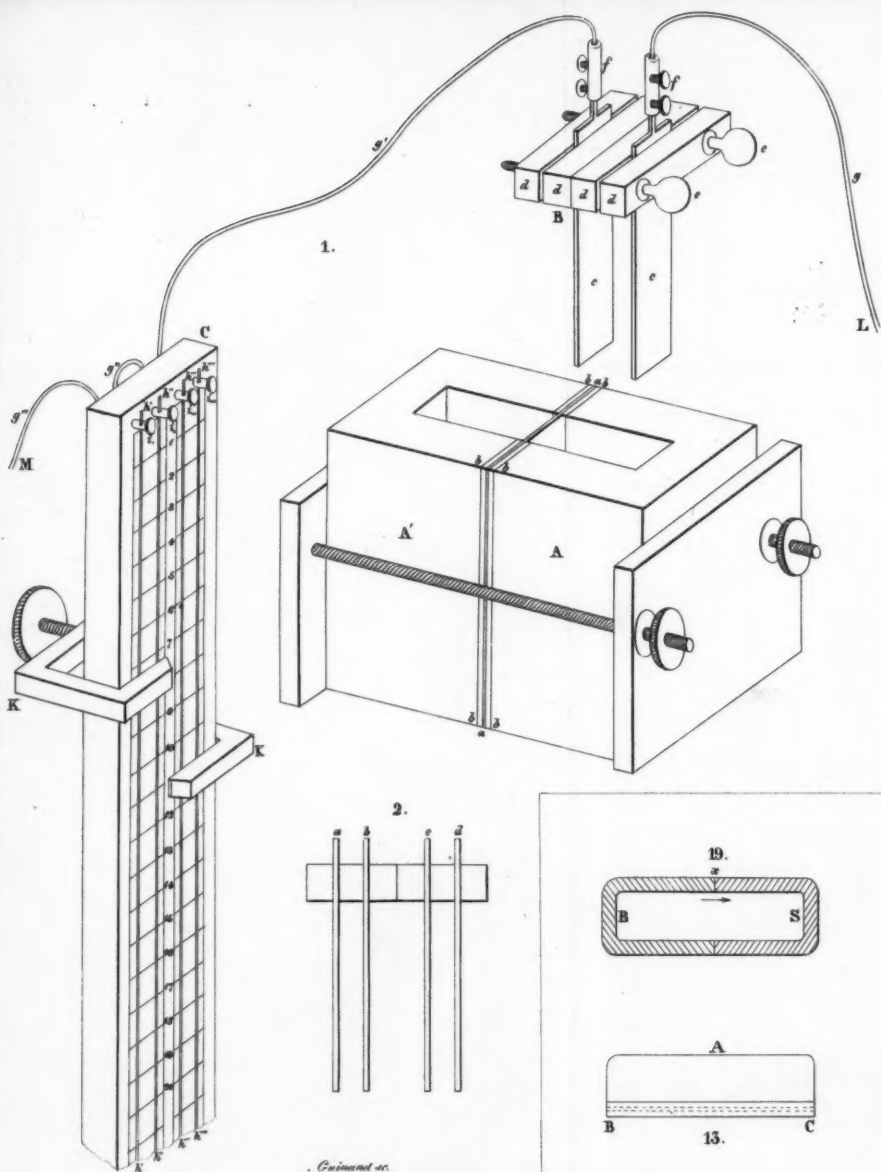




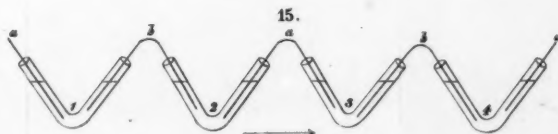
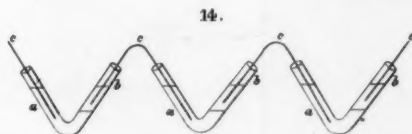
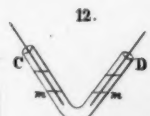
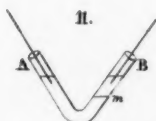
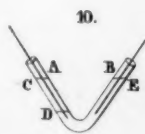
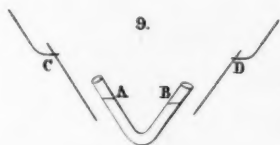
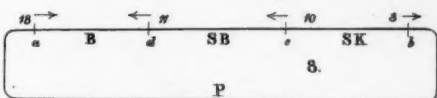
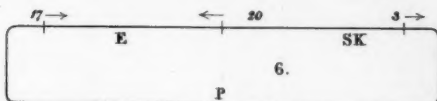
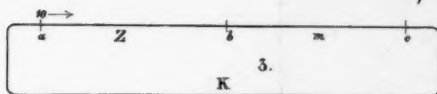
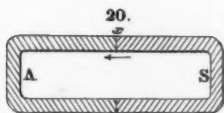
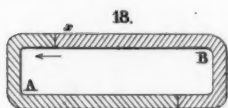
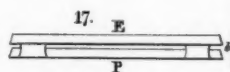
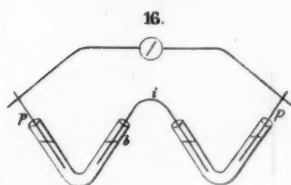
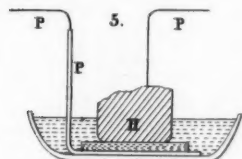
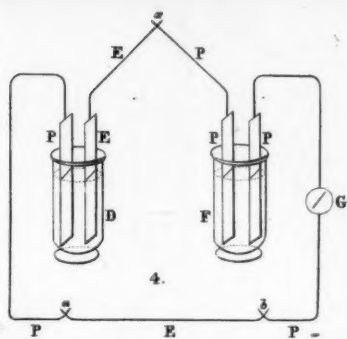
W. C. REDFIELD.

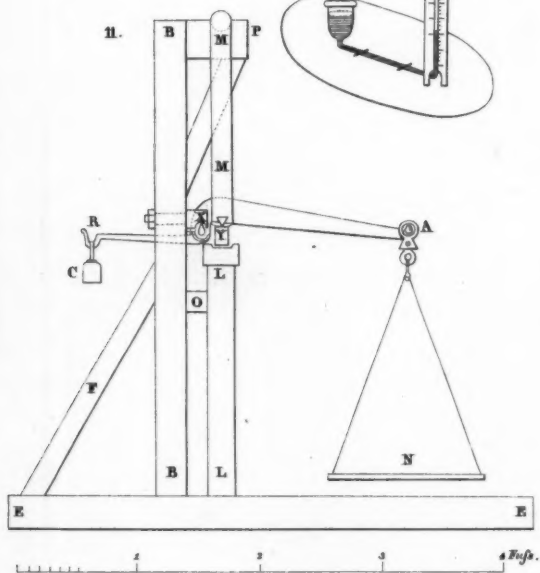
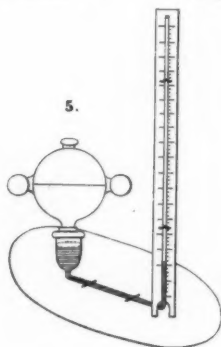
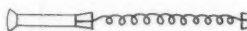
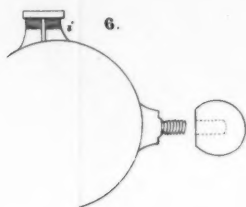
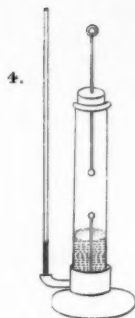
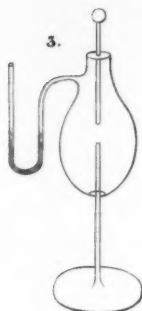
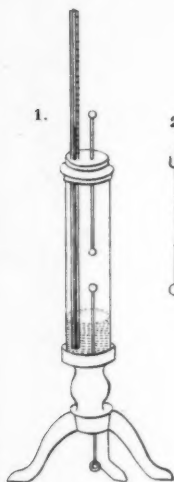






Continued on.





C. Guinand sc.





